

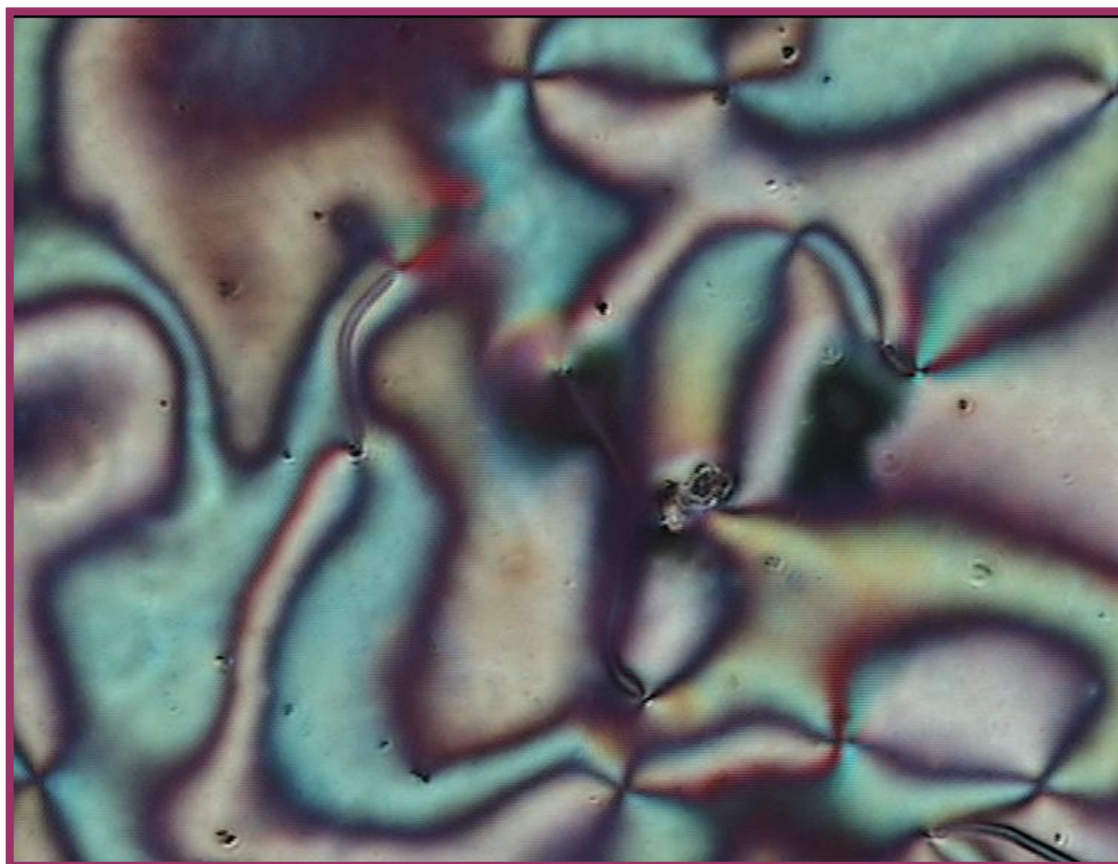
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ
ΥΓΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Βασισμένες στις παραδόσεις

ΤΟΥ
Δ. Ι. ΦΩΤΕΙΝΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2009

Πρόλογος

Οι σημειώσεις αυτές αποτυπώνουν την ύλη του μαθήματος *Επιστήμη και τεχνολογία των υδροκρυσταλλικών υλικών*, που διδάχτηκε στους φοιτητές του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών κατά το εαρινό εξάμηνο των ετών 2004-2009. Δεν αποσκοπούν στην πληρότητα κάλυψης του αντικειμένου, το οποίο είναι εξ' άλλου ευρύτατο, όσο στην εισαγωγή των φοιτητών στις βασικές έννοιες, αρχές και μεθόδους.

Οι εκτεταμένες υποσημειώσεις στο κείμενο είναι άλλοτε επεξηγηματικού ή συμπληρωματικού χαρακτήρα και άλλοτε αφορούν ευρύτερες εισαγωγικές γνώσεις που διαπιστώθηκε η ανάγκη παρεμβολής τους κατά τη διδασκαλία του μαθήματος τις προηγούμενες χρονιές.

Οι σημειώσεις είναι μια βελτιωμένη έκδοση του κειμένου που είχε διανεμηθεί στους φοιτητές όταν διδάχθηκε για πρώτη φορά το μάθημα, την άνοιξη του 2004. Για να φτάσουν οι σημειώσεις ως την τωρινή τους μορφή χρειάστηκε η συμβολή κάποιων συναδέλφων, στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου:

Η **Δρ. Παναγιώτα Καραχάλιου** επισήμανε και διόρθωσε αρκετά λάθη και ατέλειες της αρχικής έκδοσης. Επίσης οργάνωσε και επέβλεψε την εργαστηριακή άσκηση των φοιτητών και τις πειραματικές εργασίες που τους ανατέθηκαν.

Ο πτυχιούχος της Επιστήμης των Υλικών **κ. Ευάγγελος Παπαϊωάννου**, ως φοιτητής το 2004, είχε αναλάβει την γενική επιμέλεια της αρχικής έκδοσης, την επεξεργασία των σχημάτων και την παρεμβολή του εισαγωγικού μέρους της ενότητας 3.4.

Ο επίκουρος καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών **Δρ. Αλέξανδρος Βανακάρας** έκανε χρήσιμες παρατηρήσεις στο κείμενο. Επίσης οργάνωσε και επέβλεψε κάποιες από τις υπολογιστικές εργασίες των φοιτητών στα πρώτα χρόνια διδασκαλίας του μαθήματος.

Αρκετοί φοιτητές που παρακολούθησαν το μάθημα, με την ενεργό συμμετοχή τους, με τις εύστοχες, και συχνά «κατατοπιστικές» για τον διδάσκοντα, ερωτήσεις τους και με τις εργασίες που εκπόνησαν και παρουσίασαν, καθόρισαν σε κάποιο βαθμό και τη μορφή του μαθήματος.

Ασφαλώς θα υπάρχουν και στην τωρινή έκδοση ατέλειες και παραλήψεις, των οποίων η επισήμανση από τους αναγνώστες θα είναι ιδιαίτερα ευπρόσδεκτη.

Δημήτρης Φωτεινός,

Δεκέμβριος 2009.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.1 Ορισμοί-ονοματολογία	4
1.2 Σημασία και χρήσεις των υγρών κρυστάλλων	5
1.3 Σκοπός	6
2. ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ	7
2.1 Μοριακή ασυμμετρία και μακροσκοπική ανισοτροπία	7
2.2 Νηματικοί υγροί κρύσταλλοι	9
2.2.1 Μικροσκοπική περιγραφή	11
2.2.2 Θερμοδυναμική ευστάθεια της νηματικής φάσης	14
2.3 Σμηκτικοί υγροί κρύσταλλοι	17
2.3.1 Ο πολυμορφισμός της σμηκτικής φάσης	18
2.4 Κιονικοί υγροί κρύσταλλοι	24
2.5 Η ασυμμετρία χειρομορφίας στους υγρούς κρυστάλλους	26
2.6 Δομικές παραλλαγές των βασικών υγρών κρυστάλλων	30
2.7 Λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι	32
2.8 Υγροκρυσταλλικά πολυμερή	33
2.9 Ανακεφαλαιωτική ταξινόμηση των υγρών κρυστάλλων	39
3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	40
3.1 Παράμετροι τάξης	40
3.1.1 Παράμετροι τάξης της νηματικής φάσης	40
3.1.2 Παράμετροι τάξης της σμηκτικής Α φάσης	45
3.1.3 Παράμετροι τάξης των κιονικών ΥΚ	50
3.1.4 Παράμετροι τάξης των επικλινών φάσεων	54
3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες	55
3.1.5 Προσανατολισμός του κατευθυντή με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου	57
3.3 Μαγνητικές ιδιότητες	57
3.4 Οπτικές ιδιότητες	58
3.5 Μηχανικές ιδιότητες	65
3.5.1 Ελαστικότητα	65
3.5.2 Ρευστότητα	67
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	68
4.1 Παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο	68
4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης	71
4.3 Μέθοδος αναμειξιμότητας	72
4.4 Μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων	73
5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΚ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΑ	78
5.1 Υαλοπίνακες ηλεκτρικά ρυθμιζόμενης διαφάνειας	78
5.2 Υγροκρυσταλλικά συστήματα προβολής δεδομένων (LC Displays)	80
5.3 Οι υγροί κρύσταλλοι στη βιολογία	84
Βιβλιογραφία	87
Παράρτημα	88

Κεφάλαιο 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για να απαντήσουμε στο ερώτημα «τι είναι ένας υγρός κρύσταλλος;», θα πρέπει να κατανοήσουμε αρχικά τις έννοιες της κρυσταλλικής και της υγρής φάσης από μοριακή σκοπιά. Τα μόρια σε ένα κρυσταλλικό υλικό χαρακτηρίζονται από δομική τάξη, δηλαδή το υλικό σχηματίζεται από περιοδική επανάληψη μιας στοιχειώδους δομικής μονάδας στις διαστάσεις που αναπτύσσεται μακροσκοπικά. Οι βαθμοί ελευθερίας κίνησης των μορίων περιορίζονται σε μικρές ταλαντώσεις γύρω από την θέση ισορροπίας τους. Αντίθετα, στην υγρή φάση τα μόρια δεν έχουν κανονικότητα στις θέσεις τους και υπάρχει απεριόριστη δυνατότητα κίνησης, μεταβατικής και περιστροφικής, πράγμα που προσδίδει στην φάση τη ρευστότητα*. Ένας υγρός κρύσταλλος συνδυάζει ιδιότητες και από τις δύο παραπάνω κατηγορίες. Μπορούμε λοιπόν γενικά να πούμε ότι ένας υγρός κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από μερική τάξη σε κάποιους από τους βαθμούς ελευθερίας των δομικών του μονάδων (μορίων ή ομάδων μορίων), σε συνδυασμό με αταξία στους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας η οποία εξασφαλίζει την δυνατότητα ρευστότητας.

1.1 Ορισμοί-ονοματολογία

Ως *μεσομορφική κατάσταση* της ύλης χαρακτηρίζεται γενικά μία κατάσταση στην οποία η μοριακή τάξη είναι ενδιάμεση μεταξύ της πλήρους τάξης (μοριακών θέσεων και προσανατολισμών) που παρουσιάζουν τα κρυσταλλικά στερεά και της πλήρους αταξίας που παρουσιάζουν τα (ισότροπα) υγρά ή άμορφα στερεά. Υπάρχουν στη φύση διάφορα είδη μεσομορφικών καταστάσεων ή *μεσοφάσεων*, ανάλογα με το είδος και την έκταση της μοριακής τάξης που παρουσιάζουν. Τα μόρια που μπορούν να δημιουργήσουν μία ή περισσότερες μεσοφάσεις ονομάζονται *μεσογόνα*.

Μια μεγάλη κατηγορία μεσοφάσεων απαρτίζεται από τις μεσοφάσεις που παρουσιάζουν ρευστότητα. Για την κατηγορία αυτή χρησιμοποιείται ο όρος *υγροκρυσταλλικές φάσεις*. Το σύνολο των υγροκρυσταλλικών φάσεων συνθέτει αυτό που ονομάζεται *υγροκρυσταλλική κατάσταση της ύλης*. Οι *υγροί κρύσταλλοι* (ΥΚ) είναι ουσίες που βρίσκονται στη υγροκρυσταλλική κατάσταση. Οι ΥΚ είναι λοιπόν **ρευστά** τα οποία παρουσιάζουν **ανισοτροπία**, δηλαδή εξάρτηση κάποιων φυσικών ιδιοτήτων τους από την **διεύθυνση** μέσα στο υλικό. Από άποψη μοριακής τάξης, ένας υγρός κρύσταλλος παρουσιάζει κάποια **αταξία** των μοριακών θέσεων, τουλάχιστον σε μία από τις τρεις διαστάσεις του χώρου (πράγμα που καθιστά δυνατή τη ρευστότητα) και κάποια τάξη, μοριακών προσανατολισμών ή θέσεων, τουλάχιστον σε μία διεύθυνση (πράγμα που καθιστά δυνατή την ανισοτροπία).

* Βέβαια, και στα άμορφα στερεά δεν υπάρχει κανονικότητα όσον αναφορά τις θέσεις των μορίων, αλλά οι βαθμοί ελευθερίας κίνησης των μορίων είναι περιορισμένοι όπως στα κρυσταλλικά υλικά.

1.2 Σημασία και χρήσεις των ΥΚ

Οι περισσότεροι γνωστές τεχνολογικές χρήσεις των υγρών κρυστάλλων αφορούν τις οθόνες ηλεκτρονικών υπολογιστών, τηλεοπτικών δεκτών, συσκευών κινητής τηλεφωνίας κτλ. Όμως η χρήση των υγρών κρυστάλλων δεν περιορίζεται εδώ. Επεκτείνεται σε πλήθος άλλων χρήσεων αλλά και δυναμικών εφαρμογών που στηρίζονται στις οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές, θερμικές και επιφανειοδραστικές ιδιότητές τους. Ιδιαίτερης σημασίας για πολλές από τις εφαρμογές είναι η έντονη αλληλεξάρτηση που παρουσιάζουν οι ιδιότητες αυτές σε κάποια είδη υγρών κρυστάλλων και τους προσδίδουν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά σε διάφορους συνδυασμούς αίτιου-αποτελέσματος όπως π.χ.

- η *ηλεκτρο-οπτική* απόκριση νηματικών και σμηκτικών ΥΚ, που επιτρέπει τον ευχερή έλεγχο των οπτικών τους ιδιοτήτων με την εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων. Βρίσκεται στην βάση όλων των εφαρμογών οπτικής προβολής (οθόνες), οπτικής εγγραφής (αποθήκευση μνήμης) και οπτικής ανάγνωσης δεδομένων.
- η πολύ ευαίσθητη *θερμο-οπτική* απόκριση κάποιων χειρόμορφων νηματικών ΥΚ, που αλλάζουν χρώμα σε μικρές μεταβολές θερμοκρασίας και χρησιμοποιούνται σε διάφορες θερμογραφικές εφαρμογές (ιατρικές, έλεγχος κατασκευών, χρώματα, καλλυντικά).
- η *ηλεκτρο-μηχανική* απόκριση, στην οποία βασίζεται ο πιεζοηλεκτρισμός που παρουσιάζουν κάποιοι σμηκτικοί ΥΚ αλλά και η χρήση υγροκρυσταλλικών πολυμερικών δικτύων στην κατασκευή τεχνητών μυών.

Μία άλλη κατηγορία εφαρμογών αφορά την αξιοποίηση της μοριακής αυτό-οργάνωσης που εμφανίζουν οι υγροκρυσταλλικές φάσεις για την επεξεργασία υλικών των οποίων η τελική χρήση δεν γίνεται απαραίτητα στην υγροκρυσταλλική κατάσταση. Τέτοια είναι π.χ. η αξιοποίηση του ομοιόμορφου προσανατολισμού των αλυσίδων που παρουσιάζουν τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή για την κατασκευή ισχυρών ινών, όπως οι γνωστές αραμιδικές ίνες (Kevlar κλπ) ή η χρήση των νανοδομών που παρουσιάζουν υπερμοριακοί ΥΚ ως καλούπια για την δημιουργία ανόργανων νανοσκοπικών διατάξεων ή και για την παραγωγή νανοςύνθετων υλικών.

Το στοιχείο της ρευστότητας, που διαφοροποιεί τους ΥΚ από τους κοινούς, στερεούς, κρυστάλλους, συνδυαζόμενο με την ανισοτροπία έχει ορισμένα επακόλουθα που αποτελούν συγκριτικά πλεονεκτήματα των ΥΚ για κάποιες εφαρμογές. Τέτοια επακόλουθα είναι:

Η ευκολία δημιουργίας μονοκρυσταλλικών δειγμάτων, των οποίων οι κρυσταλλικοί άξονες μπορούν να προσανατολίζονται ευχερώς σε επιθυμητές διευθύνσεις με την εφαρμογή εξωτερικών ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων.

Η δυνατότητα απαλοιφής των κρυσταλλικών ατελειών και συνεπώς «επιδιόρθωσης» της μονοκρυσταλλικής δομής.

Η απαλλαγή από την πλεγματική κόπωση που συνήθως εμφανίζουν τα στερεά υπό συνθήκες επαναλαμβανόμενης φόρτισης-αποφόρτισης.

Τέλος τα φαινόμενα αυτο-δόμησης, αυτο-οργάνωσης και μοριακής αναγνώρισης που παρουσιάζουν οι ΥΚ έχουν ιδιαίτερη σημασία για την κατανόηση βιολογικών διεργασιών σε μοριακό επίπεδο. Για παράδειγμα, η πλασματική μεμβράνη είναι ένα είδος υγρού κρυστάλλου.

1.3 Σκοπός

Ο σκοπός αυτού του μαθήματος είναι:

- (α) η παρουσίαση των διαφόρων ειδών υγροκρυσταλλικών υλικών,
- (β) η περιγραφή των κυριότερων ιδιοτήτων τους και η ερμηνεία των ιδιοτήτων αυτών σε μοριακό επίπεδο,
- (γ) η εισαγωγή στις βασικές πειραματικές μεθόδους χαρακτηρισμού και μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων των υγρών κρυστάλλων,
- (δ) η περιγραφή επιλεγμένων τεχνολογιών που βασίζονται στις ιδιότητες υγροκρυσταλλικών συστημάτων.

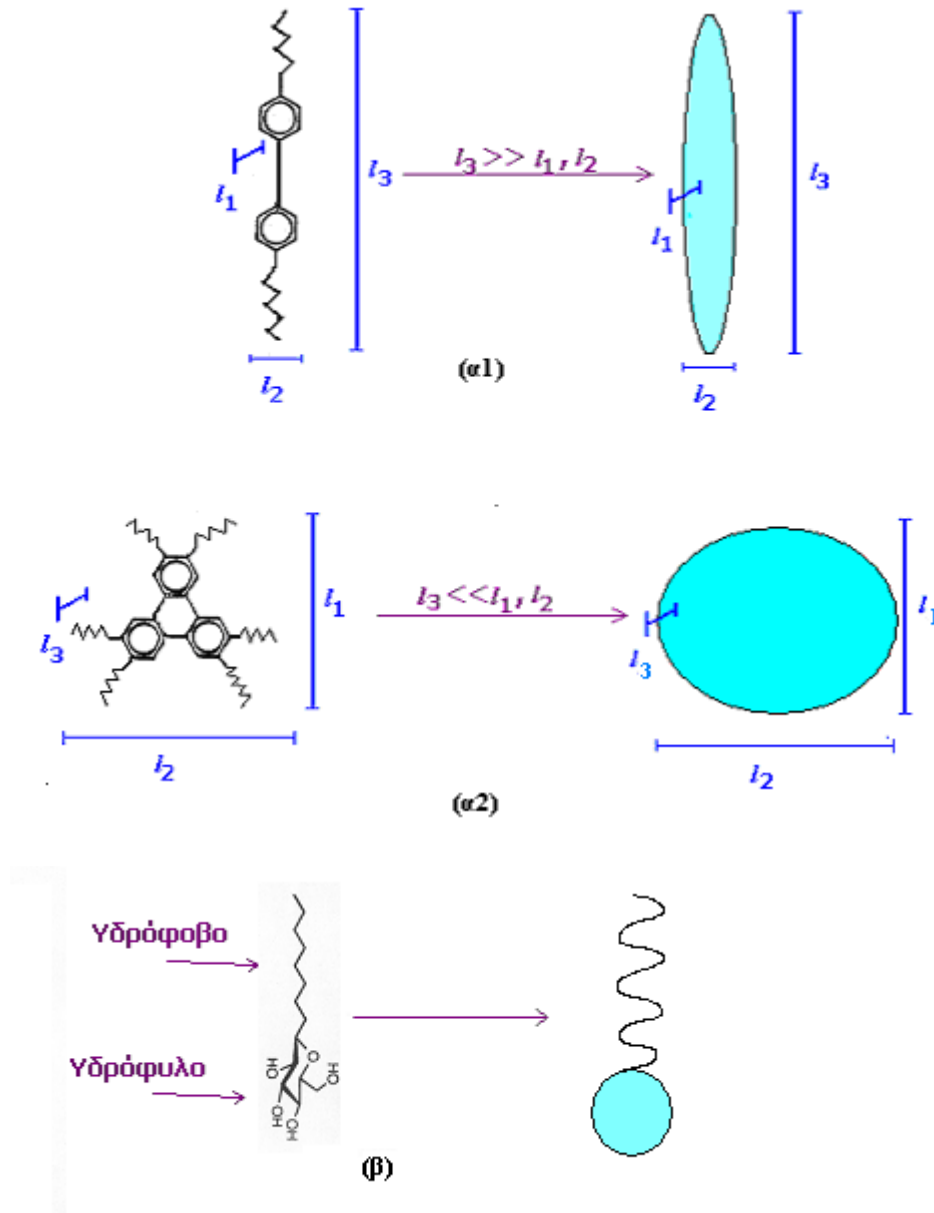
Κεφάλαιο 2^ο

ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Η πρώτη εργαστηριακή παρατήρηση υγρού κρυστάλλου αποδίδεται ιστορικά στον Αυστριακό βοτανολόγο Friedrich Reinitzer το 1888. Εν τούτοις, η έρευνα στην δομή και τις ιδιότητες των ΥΚ άρχισε να εντείνεται μόλις τη δεκαετία του 1960, με κίνητρα τις διαφαινόμενες εφαρμογές αλλά και τον πλούτο των φυσικών και χημικών φαινομένων που παρουσιάζουν οι ΥΚ και τους προσδίδουν ιδιαίτερη σημασία από άποψη βασικής έρευνας [1-12]. Σήμερα είναι γνωστή μια εντυπωσιακά μεγάλη ποικιλία ειδών υγρών κρυστάλλων η οποία και εξακολουθεί να διευρύνεται. Η ταξινόμηση των ΥΚ μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως π.χ ανάλογα με την μακροσκοπική συμμετρία τους ή ανάλογα με τα γενικά δομικά χαρακτηριστικά των μορίων που τους απαρτίζουν ή ανάλογα με τους μηχανισμούς που οδηγούν στη μοριακή αυτό-οργάνωση. Ο καθένας από τους τρόπους ταξινόμησης έχει την χρησιμότητά του και όλοι μαζί δίνουν μια πληρέστερη εικόνα της ποικιλίας των ΥΚ. Κατάληξη του κεφαλαίου αυτού είναι η παρουσίαση των διάφορων ταξινομήσεων, αφού προηγουμένως περιγραφούν ορισμένα χαρακτηριστικά είδη ΥΚ και εισαχθούν κάποιες βασικές έννοιες για την κατανόηση των ταξινομήσεων.

2.1 Μοριακή ασυμμετρία και μακροσκοπική ανισοτροπία

Ένα κοινό μοριακό χαρακτηριστικό όλων των ΥΚ, από το οποίο πηγάζει και η ανισοτροπία των μακροσκοπικών ιδιοτήτων τους, είναι η **ανισοτροπία των μοριακών αλληλεπιδράσεων**, δηλαδή η εξάρτηση του διαμοριακού δυναμικού όχι μόνο από τις σχετικές θέσεις αλλά και από τους σχετικούς **προσανατολισμούς** των μορίων. Με άλλα λόγια, τα μόρια που δίνουν υγροκρυσταλλικές φάσεις παρουσιάζουν σημαντική **ασυμμετρία**. Αυτή η ασυμμετρία συνήθως εκδηλώνεται (βλ. σχήμα 1) ως ανισομετρία στις μοριακές διαστάσεις, π.χ. μια μοριακή διάσταση να είναι σημαντικά μεγαλύτερη (ή μικρότερη) από τις άλλες δύο, οπότε έχουμε ραβδόμορφα (ή δισκόμορφα) μόρια. Μια άλλη συνήθης μορφή μοριακής ασυμμετρίας είναι η συνύπαρξη στο ίδιο μόριο δύο ή περισσότερων χημικά διαφορετικών τμημάτων τα οποία προσδίδουν κατευθυντικότητα στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως συμβαίνει π.χ. στα αμφιφιλικά μόρια, χωρίς αυτό να συνοδεύεται κατ'ανάγκη από σημαντική ανισομετρία των μοριακών διαστάσεων



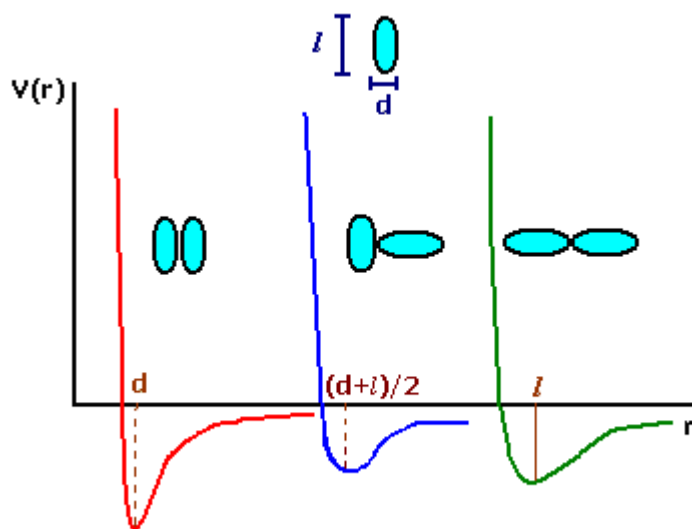
Σχήμα 1: Συνήθεις μορφές μοριακής ασυμμετρίας.

(α) Η κύρια μορφή ασυμμετρίας είναι η ανισομετρία των μοριακών διαστάσεων που οδηγεί σε ραβδόμορφα μόρια (α1) όταν η διάσταση l_3 είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις l_1 και l_2 , ή σε δισκόμορφα μόρια (α2) όταν η διάσταση l_3 είναι αρκετά μικρότερη. Και στις δύο περιπτώσεις η διεύθυνση l_3 ορίζει τον λεγόμενο **κύριο μοριακό άξονα**.

(β) Εδώ η κύρια μορφή ασυμμετρίας έγκειται στον αμφιφιλικό χαρακτήρα των μορίων.

Αν και στις περισσότερες σχηματικές απεικονίσεις της μοριακής οργάνωσης των ΥΚ τα μόρια εμφανίζονται ως ραβδόμορφα ή και δισκόμορφα σωματίδια, δε θα πρέπει να μας διαφεύγει αφ' ενός μεν ότι αυτό γίνεται για λόγους απλουστευμένης αναπαράστασης των αδρών χαρακτηριστικών της μοριακής δομής και αφ' ετέρου ότι η ανισομετρία σχήματος είναι μία, αλλά όχι και η μοναδική, από τις δυνατές μορφές μοριακής ασυμμετρίας που χρειάζεται για να έχουμε ανισότροπες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (σχήμα 2).

Κατά κανόνα τα ραβδόμορφα μόρια που παράγουν ΥΚ φάσεις αποτελούνται από ένα επίμηκες και σχετικά άκαμπτο αρωματικό τμήμα, τον **μεσογόνο πυρήνα**, στα δύο άκρα του οποίου (ή και μόνο στο ένα άκρο) συνδέονται εύκαμπτες αλυσίδες υδρογονανθράκων (σχήμα 1(α1)). Αντίστοιχα, στα δισκόμορφα μόρια ο μεσογόνος πυρήνας είναι ένα επίπεδα αναπτυγμένο και σχετικά άκαμπτο αρωματικό σύμπλεγμα στην περίμετρο του οποίου συνδέονται ακτινικά οι εύκαμπτες υδρογονανθρακικές αλυσίδες (σχήμα 1(α2)).



Σχήμα 2: *Ανιστροπία των μοριακών αλληλεπιδράσεων.*

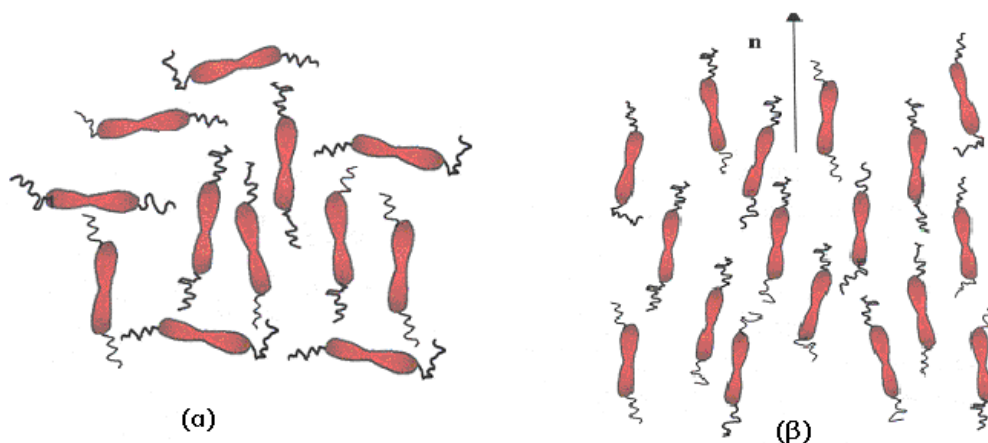
Σχηματική παράσταση της εξάρτησης του δυναμικού αλληλεπίδρασης $V(r)$ ενός ζεύγους ραβδόμορφων μορίων από την απόσταση r των κέντρων μάζας τους για τρεις διαφορετικούς σχετικούς προσανατολισμούς του ζεύγους.

Η παράθεση των διάφορων ειδών ΥΚ θα γίνει αρχίζοντας από αυτούς που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη μοριακή αταξία (είναι δηλαδή πλησιέστεροι προς τα απλά ισότροπα υγρά) και προχωρώντας σ' αυτούς που παρουσιάζουν περισσότερη τάξη (και άρα πλησιάζουν προς τους «στερεούς» κρυστάλλους).

2.2 Νηματικοί ΥΚ

Οι ΥΚ με τη μεγαλύτερη μοριακή αταξία είναι οι **νηματικοί**. Ένας νηματικός ΥΚ χαρακτηρίζεται από **πλήρη αταξία των θέσεων** των μορίων που τον απαρτίζουν και από **μερική τάξη των προσανατολισμών** τους. Η απλούστερη περίπτωση νηματικού ΥΚ, στην οποία και υπάγονται σχεδόν όλοι οι γνωστοί νηματικοί ΥΚ, είναι εκείνη του **μονοαξονικού απολικού νηματικού** όπου η τάξη στον προσανατολισμό των μορίων έγκειται στην (στατιστική) προτίμηση ευθυγράμμισης του κύριου μοριακού άξονα (π.χ του άξονα μέγιστου μοριακού μήκους αν πρόκειται για ραβδόμορφα μόρια, βλ. σχήμα 1(α)) κατά μήκος μίας προεξάρχουσας διεύθυνσης. Η διεύθυνση αυτή ονομάζεται **κατευθυντής** και είναι κοινή για ένα μακροσκοπικά μεγάλο αριθμό μορίων του συστήματος. Πρόκειται δηλαδή για μακράς εμβέλειας τάξη μοριακών προσανατολισμών κατά μήκος του κατευθυντή. Η διεύθυνση του κατευθυντή στο

χώρο συμβολίζεται με το μοναδιαίο διάνυσμα \mathbf{n} (σχήμα 3). Οι νηματικοί ΥΚ αυτοί λέγονται **μονοαξονικοί** επειδή όλες οι διευθύνσεις οι κάθετες στον κατευθυντή \mathbf{n} είναι ισοδύναμες μεταξύ τους. Ο κατευθυντής \mathbf{n} δηλαδή, αποτελεί σ' αυτή την περίπτωση άξονα **πλήρους περιστροφικής συμμετρίας** του ΥΚ και είναι και ο μοναδικός τέτοιος άξονας. Γι' αυτό και ο όρος «κατευθυντής» χρησιμοποιείται ισοδύναμα με τον όρο «ο κύριος άξονας της φάσης» όταν πρόκειται για μονοαξονική νηματική φάση. Η ιδιότητα της **απολικότητας** χαρακτηρίζει την ισοδυναμία μεταξύ των διευθύνσεων \mathbf{n} και $-\mathbf{n}$ του κατευθυντή. Με άλλα λόγια, ο κατευθυντής ενός απολικού νηματικού ΥΚ έχει καθορισμένη διεύθυνση στο χώρο αλλά όχι καθορισμένη φορά κατά μήκος αυτής της διεύθυνσης.



Σχήμα 3: Μοριακή τάξη στους νηματικούς ΥΚ.

Σχηματική παράσταση της στιγμιαίας διάταξης ραβδόμορφων μορίων

(α) στην ισότροπη φάση και

(β) στην μονοαξονική απολική νηματική φάση.

Και στα δύο σχήματα οι θέσεις των μορίων είναι τυχαίες ενώ στο σχήμα (β) οι διευθύνσεις των μορίων δείχνουν μία στατιστική προτίμηση ευθυγράμμισης με τον κατευθυντή \mathbf{n} .

Συνοψίζοντας λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι οι φυσικές ιδιότητες ενός μονοαξονικού απολικού νηματικού ΥΚ παραμένουν αμετάβλητες αν περιστρέψουμε τον ΥΚ γύρω από τον κατευθυντή \mathbf{n} ή αν τον αναστρέψουμε ως προς τον κατευθυντή ($\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$). Βεβαίως, οι φυσικές ιδιότητες του υλικού αυτού γενικά εξαρτώνται από τη διεύθυνση. Έτσι π.χ. η διάχυση, ή η ηλεκτρική αγωγιμότητα δεν είναι ίδιες κατά μήκος του \mathbf{n} και κάθετα σ' αυτό. Η διηλεκτρική σταθερά (ή η μαγνητική επιδεκτικότητα) έχει διαφορετική τιμή ανάλογα με το αν η διεύθυνση του ασκούμενου ηλεκτρικού (ή μαγνητικού, αντίστοιχα) πεδίου είναι παράλληλη ή κάθετη στο \mathbf{n} . Ομοίως, ο δείκτης διάθλασης του φωτός διαφέρει ανάλογα με την διεύθυνση πόλωσης της δέσμης σε σχέση με τον κατευθυντή \mathbf{n} .

Συνήθως, με το όρο «νηματικός» χωρίς άλλο προσδιορισμό εννοούμε τον μονοαξονικό απολικό νηματικό ΥΚ, αφού ελάχιστες είναι οι γνωστές περιπτώσεις διαξονικών νηματικών (δηλαδή νηματικών στους οποίους δεν υπάρχει πλήρης περιστροφική συμμετρία γύρω από τον \mathbf{n}) ενώ η δυνατότητα ύπαρξης πολικών νηματικών (δηλαδή νηματικών στους οποίους οι διευθύνσεις \mathbf{n} και $-\mathbf{n}$ να είναι φυσικά

διακριτές) δεν έχει αποδειχθεί πειραματικά και είναι, ακόμη και θεωρητικά, αμφισβητούμενη.

2.2.1 Μικροσκοπική περιγραφή

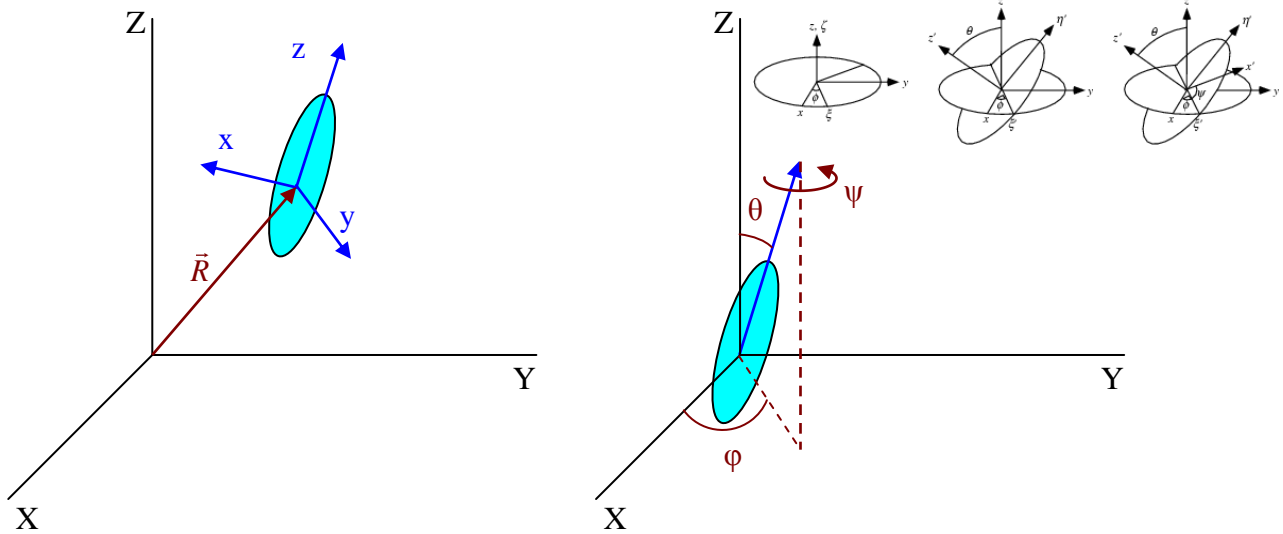
Για την πληρέστερη κατανόηση της μοριακής τάξης στη νηματική φάση, αλλά και στις άλλες ΥΚ φάσεις που θα παρατεθούν στη συνέχεια, είναι χρήσιμο να περιγράψουμε την μοριακή αυτό-οργάνωση με όρους στατιστικής θερμοδυναμικής. Θεωρούμε λοιπόν ότι έχουμε τελείως άκαμπτα και συμμετρικά εκ περιστροφής ραβδόμορφα μόρια[†] όπως αυτό που εικονίζεται στο σχήμα 4.

Το μόριο περιγράφεται από ένα **μοριακό σύστημα αξόνων** x, y, z , εκ των οποίων ο άξονας z συμπίπτει με το άξονα συμμετρίας του μορίου I (που είναι και ο επιμήκης άξονας της συμμετρικής ράβδου) ενώ η αρχή των αξόνων συμπίπτει με το κέντρο μάζας (που είναι ταυτόχρονα και κέντρο συμμετρίας) του μορίου. Για να ορίσουμε πλήρως κάθε σημείο ενός τέτοιου μορίου σε σχέση με ένα μακροσκοπικό σύστημα αξόνων X, Y, Z , («άξονες του εργαστηρίου» ή και «άξονες της φάσης») αρκεί να γνωρίζουμε τις συντεταγμένες R_x, R_y, R_z του **διανύσματος θέσης** \vec{R} του κέντρου του μορίου καθώς και τον **προσανατολισμό** των μοριακών αξόνων x, y, z . Αυτός μπορεί να ορισθεί με διάφορους τρόπους εκ των οποίων ο πιο εύχρηστος συνίσταται στο να ορίσουμε την διεύθυνση του άξονα z με τη βοήθεια των γωνιών φ και θ (Σχήμα 4(β)) και στη συνέχεια να ορίσουμε τη διεύθυνση των αξόνων x και y με τη βοήθεια της γωνίας ψ που αναφέρεται σε στροφή περί τον z . Οι τρεις γωνίες αυτές, που ονομάζονται γωνίες *Euler*, προσδιορίζουν πλήρως τον προσανατολισμό του μοριακού συστήματος σε σχέση με το μακροσκοπικό. Στη συνέχεια, όταν αναφερόμαστε στον μοριακό προσανατολισμό θα χρησιμοποιούμε για συντομία το σύμβολο ω , το οποίο εννοείται ότι αντιπροσωπεύει τις τρεις γωνίες *Euler*, δηλαδή $\omega \equiv (\varphi, \theta, \psi)$. Φυσικά, η γνώση του ω καθορίζει πλήρως όλες τις προβολές των αξόνων x, y, z στους X, Y, Z . Οι προβολές αυτές είναι γνωστές και ως «διευθύνοντα συνημίτονα» και συμβολίζονται συλλογικά ως

$$a_A \equiv \mathbf{a} \cdot \mathbf{A}, \text{ όπου } a = x, y, z \text{ και } A = X, Y, Z \quad (1)$$

Ειδικότερα, $x_X \equiv \mathbf{x} \cdot \mathbf{X}$, $y_Y \equiv \mathbf{y} \cdot \mathbf{Y}$, $z_Z \equiv \mathbf{z} \cdot \mathbf{Z}$, κλπ

[†] Αυτή η εξιδανίκευση των μορίων γίνεται για λόγους απλούστευσης της συζήτησης. Θα πρέπει όμως να έχουμε υπόψη ότι πρόκειται για μια πρώτη προσέγγιση η οποία δεν είναι πάντοτε ρεαλιστική, αφού τα ραβδόμορφα μόρια που δίνουν ΥΚ φάσεις δεν είναι ποτέ τελείως άκαμπτα και συμμετρικά εκ περιστροφής και μάλιστα παρουσιάζουν συχνά εκτεταμένη ευκαμψία και σημαντικές αποκλίσεις από τη συμμετρία εκ περιστροφής.



Σχήμα 4: Συστήματα αξόνων

(α) Μοριακό (x,y,z) και μακροσκοπικό (X,Y,Z) σύστημα αξόνων.

(β) Οι γωνίες Euler φ , θ , ψ .

Η συνάρτηση κατανομής.

Αν έχουμε ένα σύνολο N μορίων σε όγκο V και σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας υπό θερμοκρασία T και ορίσουμε ως $dN(\vec{\mathbf{R}}, \omega)$ τον αριθμό των μορίων των οποίων οι θέσεις του κέντρου μάζας βρίσκονται μέσα στο στοιχειώδη όγκο $d\vec{\mathbf{R}}$ και που έχουν προσανατολισμούς στο στοιχειώδες διάστημα $d\omega$, τότε μπορούμε να ορίσουμε την **συνάρτηση κατανομής του ενός μορίου**, $p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)$, από τη σχέση:

$$\frac{dN(\vec{\mathbf{R}}, \omega)}{N} = p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)d\mathbf{R}d\omega \tag{2}$$

Η συνάρτηση κατανομής είναι μη αρνητική, $p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega) \geq 0$, και ικανοποιεί τη συνθήκη νορμαλισμού

$$\int_V d\vec{\mathbf{R}} \int d\omega p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega) = 1 \tag{3}$$

η οποία προκύπτει ολοκληρώνοντας τα δύο μέλη της εξίσωσης (2) και λαμβάνοντας υπόψη ότι $\int dN(\vec{\mathbf{R}}, \omega) = N$. Η συνάρτηση $p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)$ λέγεται και **γενικευμένη πυκνότητα πιθανότητας** του ενός μορίου αφού πολλαπλασιαζόμενη με το γενικευμένο στοιχείο όγκου $(d\vec{\mathbf{R}})(d\omega)$ δίνει την πιθανότητα να ευρεθεί ένα από τα N μόρια του συστήματος στον όγκο αυτό ανεξάρτητα από το που βρίσκονται τα υπόλοιπα $N-1$ μόρια.

Η συνάρτηση κατανομής στη νηματική φάση.

Η αταξία των μοριακών θέσεων στη νηματική φάση σημαίνει ότι ένα μόριο έχει την ίδια πιθανότητα να βρεθεί σε οποιαδήποτε θέση εντός του όγκου V και κατά συνέπεια

η συνάρτηση κατανομής είναι **ανεξάρτητη** της θέσης $\vec{\mathbf{R}}$, δηλαδή

$$p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)_{nematic} = p^1(\omega) \quad (4)$$

Για να καθορίσουμε την εξάρτηση της p^1 από τον μοριακό προσανατολισμό αναφερόμαστε στο μακροσκοπικό σύστημα αξόνων του σχήματος 4, όπου ο άξονας Z έχει ληφθεί παράλληλος προς τον κατευθυντή \mathbf{n} . Λόγω της πλήρους περιστροφικής συμμετρίας της μονοαξονικής νηματικής φάσης γύρω από τον κατευθυντή, η συνάρτηση κατανομής θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την διεύθυνση του μορίου σε σχέση με τους άξονες X και Y . Επιπλέον, η παραδοχή ότι τα μόρια είναι συμμετρικά γύρω από τον μοριακό άξονα z σημαίνει ότι οποιαδήποτε περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα αυτό δεν μπορεί να επηρεάσει την συνάρτηση κατανομής, η οποία συνεπώς θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του προσανατολισμού των μοριακών αξόνων x, y σε σχέση με τον κατευθυντή. Έτσι, η **μόνη δυνατή εξάρτηση** που μένει είναι αυτή που αφορά τον σχετικό προσανατολισμό του z ως προς Z , ή ισοδύναμα, την γωνία θ που σχηματίζει ο μοριακός άξονας συμμετρίας \mathbf{m} με τον κατευθυντή \mathbf{n} . Για την γωνία αυτή ισχύει (βλέπε σχήμα 5(α) και εξίσωση 1)

$$\cos\theta = \mathbf{n} \cdot \mathbf{m} = z_Z \quad (5)$$

Βάσει των παραπάνω μπορούμε τελικά να δώσουμε στην συνάρτηση κατανομής για τον νηματικό ΥΚ τη μορφή:

$$p^1(\mathbf{R}, \omega)_{nematic} = (1/V4\pi^2) f(\cos\theta) \quad \ddagger \quad (6)$$

[‡] Έτσι λοιπόν η συνάρτηση κατανομής στη νηματική φάση καθορίζεται πλήρως από τη συνάρτηση $f(\cos\theta)$ που ονομάζεται **γωνιακή συνάρτηση κατανομής** των μορίων και περιγράφει την προτίμηση προσανατολισμού των μορίων ως προς τον κατευθυντή. Ειδικότερα, η $f(\cos\theta)$ μας δίνει το ποσοστό $dN(\cos\theta)/N$ των μορίων που έχουν προσανατολισμό μέσα στο διάστημα $d(\cos\theta)$, διαιρεμένο με το διάστημα αυτό, δηλαδή

$$f(\cos\theta) = \frac{dN(\cos\theta)}{Nd(\cos\theta)} \quad (7)$$

Η συνάρτηση αυτή ικανοποιεί τη συνθήκη

$$\int_{-1}^1 f(\cos\theta) d(\cos\theta) = 1 \quad (8)$$

Ο παράγοντας $(1/V4\pi^2)$ στην εξίσωση (6) εξασφαλίζει ότι θα ικανοποιείται η γενική συνθήκη νορμαλισμού της εξίσωσης (3). Αυτό γίνεται φανερό αν εκφράσουμε ρητά την ολοκλήρωση ως προς τις διευθύνσεις:

$$\int d\omega \dots \Rightarrow \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\psi \dots \quad (9)$$

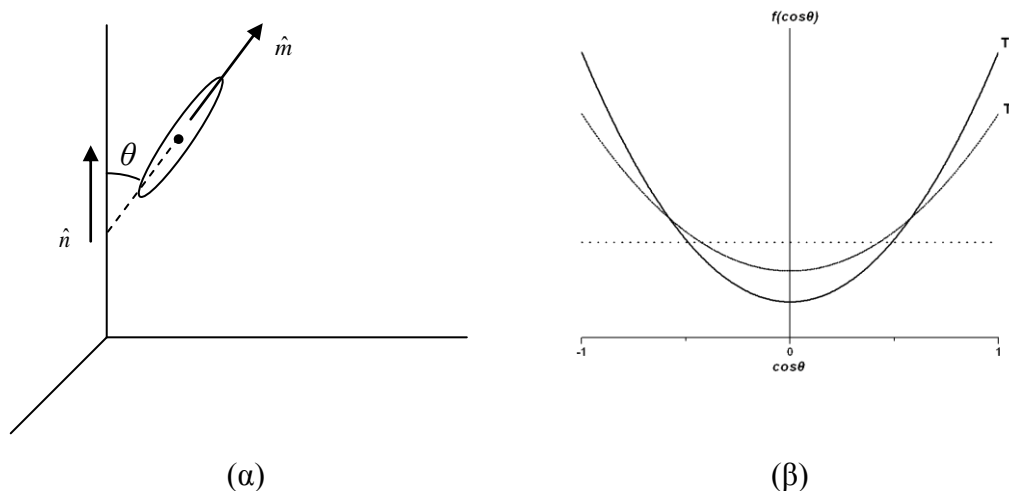
και συνεπώς προκύπτει από την εξίσωση (3) ότι:

$$p^1(\mathbf{R}, \omega)_{nematic} = (1/V4\pi^2) \left(\int_V d\mathbf{R} \right) \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right) \left(\int_0^{2\pi} d\psi \right) \int_{-1}^1 d(\cos\theta) f(\cos\theta) = 1 \quad (10)$$

Στην ισότροπη φάση όλοι οι μοριακοί προσανατολισμοί είναι ισοπίθανοι και συνεπώς η $f(\cos\theta)$ είναι σταθερή,

$$f(\cos\theta)_{isotropic} = 1/2 \quad (11)$$

Στην απολική νηματική φάση έχουμε $f(\cos\theta) = f(-\cos\theta)$ λόγω της συμμετρίας αναστροφής του κατευθυντή, $\mathbf{n} \leftrightarrow -\mathbf{n}$, και συνεπώς η $f(\cos\theta)$ είναι μία άρτια συνάρτηση που παρουσιάζει μέγιστα στις τιμές $\cos\theta = \pm 1$, τα οποία αντιστοιχούν στη παραλληλία του μοριακού άξονα με τον κατευθυντή (σχήμα 5 β). Κατά κανόνα η τάξη προσανατολισμού σ' ένα νηματικό ΥΚ γίνεται πιο έντονη όσο μειώνεται η θερμοκρασία και συνεπώς τα μέγιστα της $f(\cos\theta)$ θα γίνονται πιο αιχμηρά.



Σχήμα 5: Συνάρτηση γωνιακής κατανομής των μορίων νηματικού ΥΚ.

(α) Ορισμός της γωνίας θ . (β) Γραφική παράσταση της συνάρτησης κατανομής $f(\cos\theta)$ των μοριακών προσανατολισμών στην ισότροπη φάση (.....) και στην απολική μονοαξονική νηματική φάση για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 (—) και T_2 (□) με $T_1 < T_2$.

2.2.2 Θερμοδυναμική ευστάθεια της νηματικής φάσης.

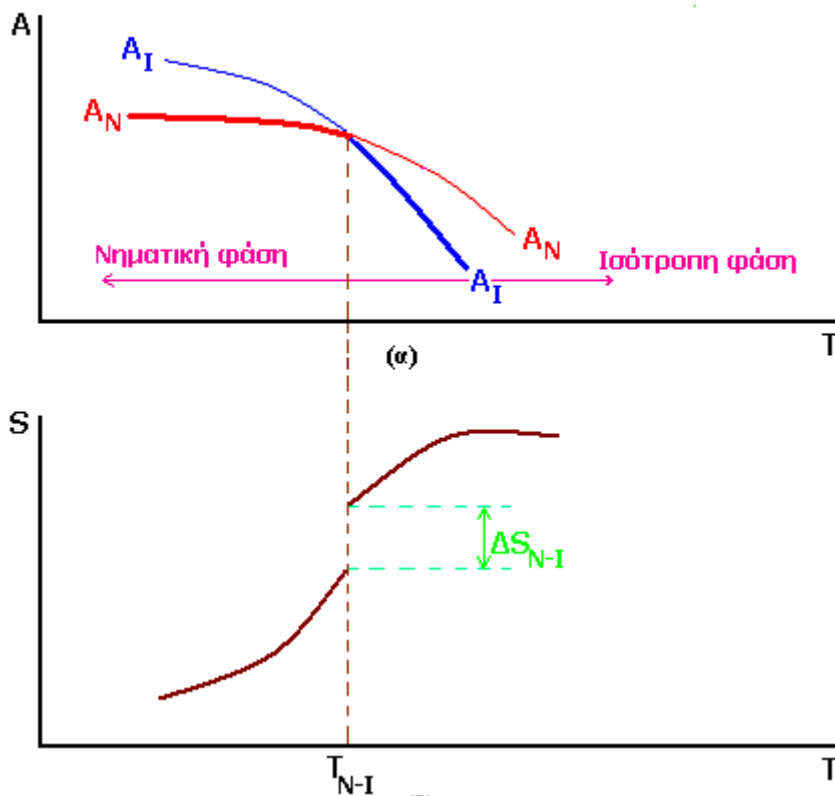
Για να μελετήσουμε τους θερμοδυναμικούς παράγοντες που καθορίζουν την μετατροπή από την ισότροπη στη νηματική φάση ας θεωρήσουμε ένα υγρό αποτελούμενο από ένα σταθερό αριθμό ραβδόμορφων μορίων σε σταθερό όγκο V και ας εξετάσουμε ποιοτικά την ενέργεια *Helmholtz*, A , του συστήματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T για την ισότροπη και για τη νηματική φάση. Γνωρίζουμε ότι σε δεδομένη θερμοκρασία η φάση που θα είναι θερμοδυναμικά ευσταθέστερη θα είναι εκείνη που έχει την μικρότερη τιμή της A . Αν υποθέσουμε λοιπόν ότι, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, το σύστημα παρουσιάζει μετατροπή από τη νηματική (N) στη ισότροπη (I) φάση σε κάποια θερμοκρασία T_{N-I} , αυτό σημαίνει ότι για $T < T_{N-I}$ η ενέργεια *Helmholtz* της νηματικής φάσης A_N θα είναι μικρότερη της ενέργειας *Helmholtz* της ισότροπης φάσης A_I , δηλαδή $A_N < A_I$, και ότι για $T > T_{N-I}$ θα είναι $A_N > A_I$. Φυσικά, στη θερμοκρασία $T = T_{N-I}$ θα είναι $A_N = A_I$. Σύμφωνα με αυτά, αν μπορούσαμε να υπολογίσουμε για διάφορες θερμοκρασίες τα A_N και A_I , δηλαδή τις τιμές της ενέργειας *Helmholtz* υπό συνθήκες νηματικής αυτό-οργάνωσης των μορίων και υπό συνθήκες ισότροπης μοριακής αταξίας, αντίστοιχα, θα είχαμε ένα διάγραμμα όπως αυτό του σχήματος 6(α). Παρατηρούμε ότι στη θερμοκρασία μετατροπής T_{N-I} οι καμπύλες A_N και A_I τέμνονται αλλά οι κλίσεις τους είναι διαφορετικές. Αυτό σημαίνει ότι η εντροπία του συστήματος,

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \quad (12)$$

αλλάζει ασυνεχώς (σχήμα 6(β)) στη θερμοκρασία T_{N-I} . Έχουμε δηλαδή μετατροπή φάσης πρώτης τάξης. Η διαφορά εντροπίας κατά τη μετατροπή συμβολίζεται με ΔS_{N-I} και δίνεται από την σχέση

$$\Delta S_{N-I} \equiv -[S_N - S_I]_{T=T_{N-I}} = \left[\left(\frac{\partial A_N}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial A_I}{\partial T} \right)_V \right]_{T=T_{N-I}} \quad (13)$$

Η εντροπία είναι μεγαλύτερη στην ισότροπη φάση (σχήμα 6 β) και αυτό συμφωνεί με την πιο απότομη κλίση της A_I στο σχήμα 6 α. Για τους συνήθεις νηματικούς ΥΚ οι τιμές της ΔS_{N-I} είναι σχετικά μικρές (τυπικά, μία ή περισσότερες τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις τιμές της εντροπίας τήξης).



Σχήμα 6[§]: Θερμοδυναμική της μετατροπή φάσης ισότροπου-νηματικού υπό σταθερό όγκο. Ποιοτική εξάρτηση της ενέργειας Helmholtz (α) και της εντροπίας (β) από τη θερμοκρασία T .

Για να κατανοήσουμε καλύτερα την συμπεριφορά των A_N και A_I είναι χρήσιμο να λάβουμε υπόψη ότι η ενέργεια Helmholtz, A , συνδέεται με την εντροπία S και την εσωτερική ενέργεια U του συστήματος μέσω της γνωστής σχέσης

$$A = U - TS \quad (14)$$

[§] Με τη βοήθεια της εξίσωσης 12 και του ορισμού της ειδικής θερμότητας $C_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V$, εξηγήστε γιατί οι καμπύλες του σχήματος 6(α) πρέπει να είναι φθίνουσες και κυρτές.

Από τη σχέση αυτή φαίνεται πρώτα απ' όλα το εξής γενικό χαρακτηριστικό: σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες θα υπερισχύει σε θερμοδυναμική ευστάθεια (δηλαδή θα έχει χαμηλότερη A) η φάση που έχει την μεγαλύτερη εντροπία S . Στην προκειμένη περίπτωση, η φάση αυτή είναι η ισότροπη, αφού σ' αυτήν έχουμε πλήρη αταξία των θέσεων και των προσανατολισμών των μορίων. Αντίθετα, στη νηματική φάση υπάρχει μεν η πλήρης αταξία των μοριακών θέσεων αλλά η εντροπία μειώνεται εξ αιτίας της μερικής τάξης που παρουσιάζουν οι μοριακοί προσανατολισμοί^{**}. Όσο μειώνεται η θερμοκρασία, η συμβολή της εντροπίας στον καθορισμό της A γίνεται, σύμφωνα με τη εξ.(14), λιγότερο σημαντική και συνεπώς αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία η ενεργειακή συμβολή U . Έτσι, σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες θερμοδυναμικά ευσταθής είναι η φάση που έχει την μικρότερη εσωτερική ενέργεια U . Η νηματική φάση έχει μικρότερη ενέργεια U από την ισότροπη αφού η μερική τάξη στους μοριακούς προσανατολισμούς ευνοεί την παράλληλη διάταξη των γειτονικών μορίων, η οποία και οδηγεί σε χαμηλότερη τιμή της ενέργειας αλληλεπίδρασής τους (βλέπε σχήμα 2).

Συνοψίζοντας λοιπόν, η σχετική ευστάθεια της νηματικής φάσης ενισχύεται από τον ενεργειακό όρο στην εξ. (14), δηλαδή $U_N < U_I$, ενώ αντίθετα ο εντροπικός όρος, $S_N < S_I$, είναι υπέρ της ευστάθειας της ισότροπης φάσης. Η συμβολή του εντροπικού όρου στην A πολλαπλασιάζεται με τη θερμοκρασία T και συνεπώς, χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία, μπορούμε να φτάσουμε σε μία τιμή T_{N-I} όπου το «εντροπικό έλλειμμα ευστάθειας» $T(S_N - S_I)$ της νηματικής φάσης αντισταθμίζεται ακριβώς από το ενεργειακό της «πλεόνασμα ευστάθειας» $(U_N - U_I)$ σε σχέση με την ισότροπη φάση. Αυτή είναι η θερμοκρασία μετατροπής, στη οποία οι δύο φάσεις συνυπάρχουν (έχουν δηλαδή τη ίδια θερμοδυναμική ευστάθεια) και στη οποία ισχύει η ισότητα

$$T_{N-I}(S_N - S_I) = (U_N - U_I) \quad (15).$$

Για $T < T_{N-I}$ η ισότητα ανατρέπεται υπέρ της νηματικής φάσης, η οποία και σταθεροποιείται θερμοδυναμικά σε βάρος της ισότροπης, και αντίθετα, για $T > T_{N-I}$ υπερτερεί το εντροπικό μέρος της εξ (15) και σταθεροποιείται η ισότροπη φάση.

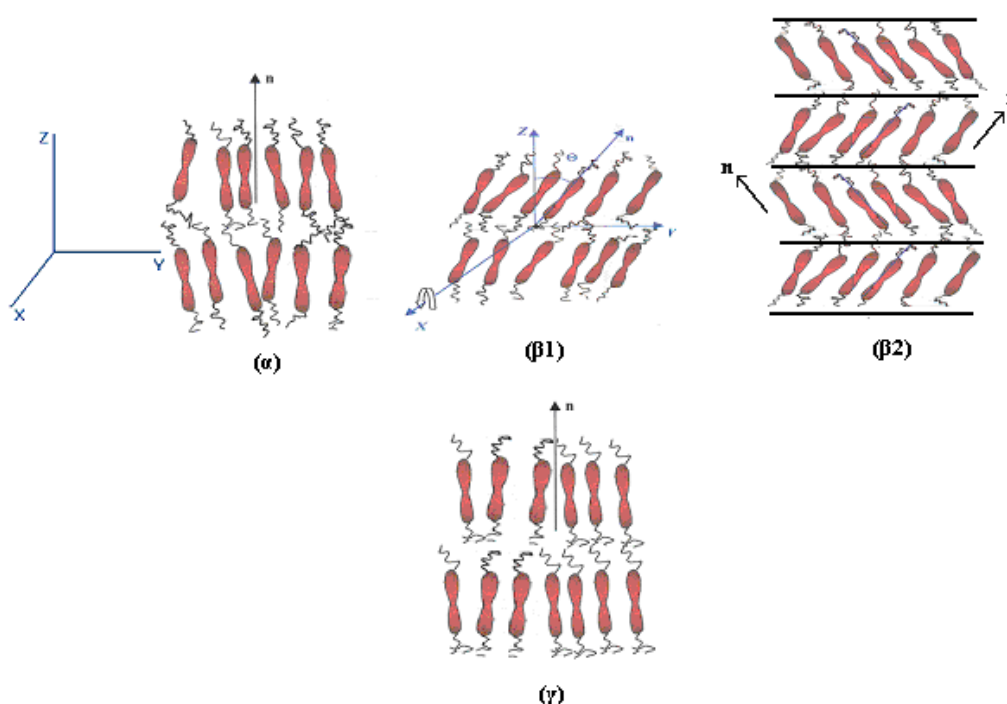
Η λειτουργία του παραπάνω μηχανισμού δημιουργίας της νηματικής αυτό-οργάνωσης βασίζεται στην μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι νηματικοί, αλλά και γενικότερα όλοι οι υγροί κρύσταλλοι, που δημιουργούνται μ' αυτό τον τρόπο, δηλαδή μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία, ονομάζονται **θερμοτροπικοί**. Αυτός είναι ο πιο συνηθισμένος, αλλά όχι και ο μοναδικός, τρόπος δημιουργίας υγροκρυσταλλικών φάσεων. Ένας άλλος

^{**} Σε μια πρώτη απλή θεώρηση υποθέτουμε ότι το μέρος της εντροπίας που προέρχεται από την αταξία θέσεων, η «εντροπία μετάβασης» όπως συχνά ονομάζεται, είναι το ίδιο στην ισότροπη και στη νηματική φάση. Αυτό θα ίσχυε αυστηρά αν δεν υπήρχε συσχετισμός μεταξύ των θέσεων και των προσανατολισμών των μορίων. Στην πραγματικότητα όμως υπάρχει τέτοιος συσχετισμός και έχει σαν αποτέλεσμα η ελάττωση της «εντροπίας προσανατολισμού» (δηλαδή του μέρους της εντροπίας που προέρχεται από την αταξία των μοριακών προσανατολισμών) στη νηματική φάση να συνοδεύεται από μία συνεισφορά στην «εντροπία μετάβασης». Αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό αν σκεφτούμε ότι δύο ραβδόμορφα μόρια έχουν περισσότερο χώρο για να μετατοπιστούν, το ένα σε σχέση με το άλλο, όταν είναι παράλληλα μεταξύ τους παρά όταν είναι κάθετα. Αυτή η συνεισφορά της νηματικής τάξης στην εντροπία μετάβασης αυξάνει όσο μεγαλώνει η ανισομετρία του μοριακού σχήματος και η πυκνότητα του ρευστού και μάλιστα, σε αρκετά μεγάλες πυκνότητες, μπορεί να αναπληρώσει την απώλεια σε εντροπία προσανατολισμού καθιστώντας έτσι την νηματική φάση εντροπικά υπέρτερη της ισότροπης.

τρόπος, που βασίζεται στην ανάμιξη δύο ή περισσότερων συστατικών και οδηγεί στη δημιουργία των λεγόμενων **λυοτροπικών** ΥΚ, θα περιγραφεί στη παραγραφο 2.7.

2.3 Σμηκτικοί ΥΚ.

Οι σμηκτικοί (*smectic*) υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν, επιπλέον της τάξης στις μοριακές διευθύνσεις την οποία παρουσιάζουν οι νηματικοί, και τάξη ως προς τις θέσεις σε μία διάσταση. Οι θέσεις των μορίων δηλαδή σχηματίζουν επίπεδες στοιβάδες (σμηκτικά επίπεδα ή σμηκτικές στοιβάδες, σχήμα 7).



Σχήμα 7: Μοριακή τάξη στους σμηκτικούς ΥΚ.

(α) Σμηκτικοί A (*SmA*): Πλήρης αταξία μοριακών θέσεων εντός των σμηκτικών στοιβάδων. Κατευθυντής κάθετος στα σμηκτικά επίπεδα ($\mathbf{n} // \mathbf{Z}$).

(β) Σμηκτικοί C (*SmC*): Πλήρης αταξία μοριακών θέσεων εντός των σμηκτικών στοιβάδων. Ο κατευθυντής αποκλίνει από την κάθετο στα σμηκτικά επίπεδα ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{Z} = \cos t$). Συν-κλινής (β_1) και αντι-κλινής (β_2) διαταραχή του κατευθυντή.

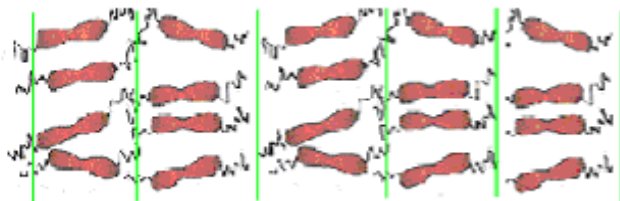
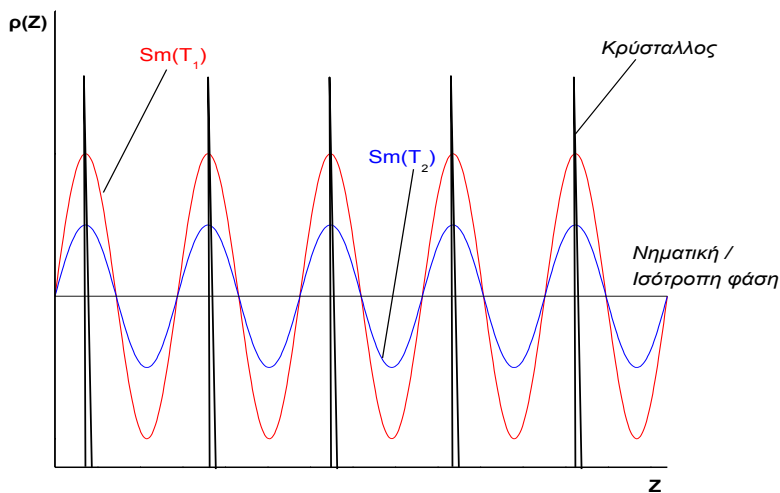
(γ) Σμηκτικοί B (*SmB*): Μερική τάξη μοριακών θέσεων εντός των σμηκτικών στοιβάδων. Κατευθυντής κάθετος στα σμηκτικά επίπεδα ($\mathbf{n} // \mathbf{Z}$).

Η μονοδιάστατη τάξη θέσης των σμηκτικών δεν είναι πλήρης αφού οι θέσεις των μορίων δεν είναι αυστηρά περιορισμένες στα σμηκτικά επίπεδα. Αν ορίσουμε το μακροσκοπικό σύστημα αξόνων X, Y, Z έτσι ώστε ο άξονας Z να είναι κάθετος στα σμηκτικά επίπεδα τότε η μοριακή πυκνότητα θα παρουσιάζει περιοδικότητα στη συντεταγμένη Z . Ειδικότερα, η κατανομή $\rho(Z)$ των μοριακών κέντρων μάζας κατά μήκος του άξονα Z (ασχέτως διεύθυνσης των μοριακών αξόνων και ασχέτως θέσης στο επίπεδο X, Y), η οποία ορίζεται ως

$$\rho(Z) = \int dX dY d\omega p^1(\mathbf{R}, \omega) \quad , \quad (16)$$

έχει την μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 8. Παρατηρούμε ότι στα σημκτικά επίπεδα η $\rho(Z)$ παρουσιάζει μέγιστα, τα οποία γίνονται πιο έντονα όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία, αλλά, σε αντίθεση με ότι θα συνέβαινε στην περίπτωση ενός στερεού κρυστάλλου, ενδιάμεσα των σημκτικών επιπέδων η $\rho(Z)$ δεν μηδενίζεται. Υπάρχει δηλαδή πιθανότητα εύρεσης των μοριακών κέντρων εκτός των σημκτικών επιπέδων. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μεγίστων της περιοδικής κατανομής $\rho(Z)$ ορίζεται ως το πάχος d σημκτικών στοιβάδων. Προφανώς, το πάχος d χαρακτηρίζει και την περιοδικότητα της κατανομής:

$$\rho(Z) = \rho(Z + d) \quad . \quad (17)$$



Σχήμα 8: Κατανομή

μοριακών θέσεων $\rho(Z)$ στους σημκτικούς ΥΚ.

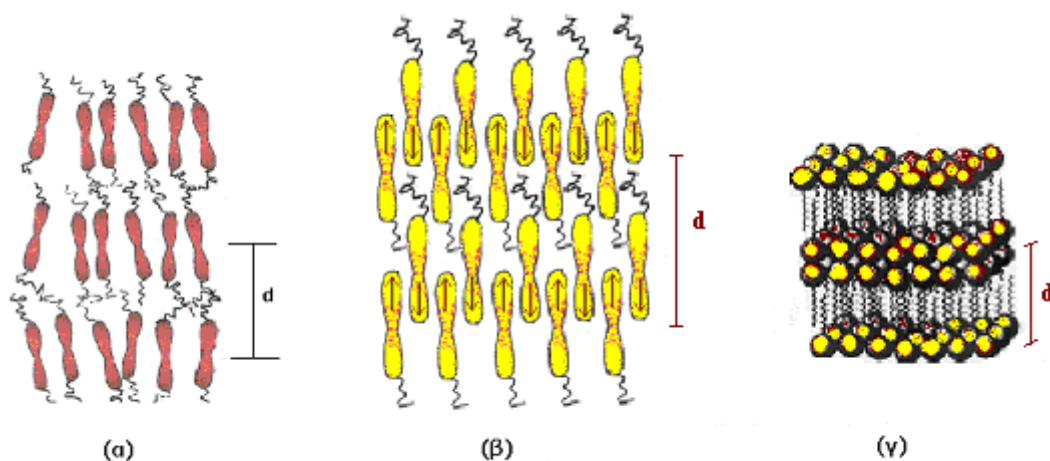
Ποιοτική εξάρτηση της $\rho(Z)$ από την συντεταγμένη κατά μήκος του άξονα Z (κάθετος στα σημκτικά επίπεδα) για δύο θερμοκρασίες $T_1 < T_2$. Για σύγκριση παρατίθενται και οι εξαρτήσεις της $\rho(Z)$ στην περίπτωση τέλειου (στερεού) κρυστάλλου και στην περίπτωση νηματικού ή ισότροπου υγρού (ομοιόμορφη κατανομή θέσεων).

2.3.1 Ο πολυμορφισμός της σημκτική φάσης.

Ανάλογα με την διάταξη του κατευθυντή σε σχέση με τα σημηκτικά επίπεδα, και ανάλογα με την ύπαρξη ή όχι τάξης στις θέσεις των μορίων εντός των σημηκτικών επιπέδων (δηλαδή στο επίπεδο XY) διακρίνουμε τα παρακάτω είδη σημηκτικών ΥΚ.

Σμηκτικοί A (SmA). Ο κατευθυντής στους σημηκτικούς A είναι κάθετος στα σημηκτικά επίπεδα (σχημα 7(α)) και δεν υπάρχει κάποιο είδος τάξης των θέσεων των μορίων που συναπαρτίζουν την ίδια στοιβάδα (συνοπτικά: τάξη θέσεων στη διάσταση Z και αταξία στις διαστάσεις X, Y). Η σημηκτική A φάση είναι κατά κανόνα **μονοαξονική και απολική**^{††}, παρουσιάζει δηλαδή πλήρη περιστροφική συμμετρία γύρω από τον κατευθυντή (που συμπίπτει με τον άξονα Z τον κάθετο στα σημηκτικά επίπεδα) καθώς και συμμετρία στην αναστροφή και των τριών διευθύνσεων $X, Y, Z \Leftrightarrow -X, -Y, -Z$.

Οι στοιβάδες είναι συνήθως μονομοριακές αλλά συχνά παρατηρούνται και σημηκτικές A φάσεις όπου οι στοιβάδες είναι διμοριακές (διπλοστοιβάδες, σχημα 9). Στην περίπτωση αυτή η διπλοστοιβάδα αποτελείται από δύο μονομοριακές υποστοιβάδες που παρουσιάζουν αντίθετη πολικότητα κατά την διεύθυνση Z (και έτσι η διπλοστοιβάδα παραμένει συνολικά απολική). Το πάχος d των μονομοριακών στοιβάδων είναι περίπου ίσο με το μοριακό μήκος l ($d \approx l$), ενώ για τις διπλοστοιβάδες το d μπορεί να είναι αισθητά μικρότερο του διπλάσιου του μοριακού μήκους ($d < 2l$) υποδηλώνοντας αλληλοδιείσδυση των υποστοιβάδων. Εδώ σημειώνεται ότι οι σχέσεις αυτές μεταξύ πάχους στοιβάδας και μοριακού μήκους δεν είναι ποσοτικά αυστηρές αφού συνήθως πρόκειται για μόρια με αρκετή ευκαμψία των ακραίων αλυσίδων και συνεπώς το μοριακό μήκος δεν έχει μία συγκεκριμένη τιμή αλλά νοείται στατιστικά ως μέση τιμή μήκους των διάφορων μοριακών διαμορφώσεων.



Σχήμα 9: Μονομοριακές και διμοριακές σημηκτικές A στοιβάδες.

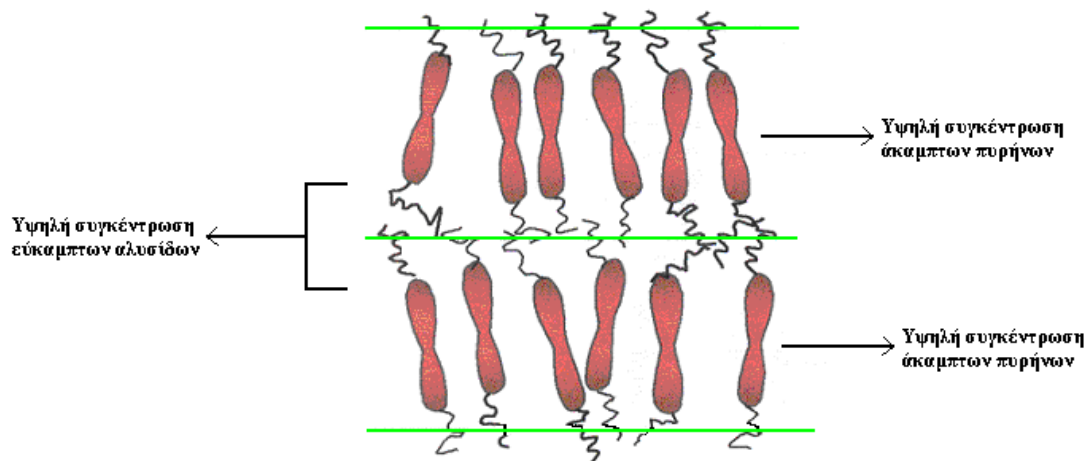
(α) Μονομοριακές στοιβάδες.

(β) Διμοριακές στοιβάδες αποτελούμενες από μόρια που παρουσιάζουν διαμήκη διπολική σύζευξη.

(γ) Διμοριακές στοιβάδες αποτελούμενες από αμφιφιλικά μόρια

^{††} Εξαιρέσεις στον κανόνα έχουν πρόσφατα παρατηρηθεί σε σημηκτικούς A που παρουσιάζουν πολική ασυμμετρία περιστροφής γύρω από άξονα Z , η οποία συνεπώς τους καθιστά πολικούς στο επίπεδο XY και διαξονικούς.

Στους θερμοτροπικούς ΥΚ η *SmA* φάση εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την ισότροπη φάση (και από τη νηματική, αν πρόκειται για ΥΚ που εμφανίζει και νηματική και *SmA* φάση). Η μετατροπή φάσης από την ισότροπη στη *SmA* είναι πρώτης τάξης και από την νηματική στη *SmA* επίσης είναι πρώτης τάξης (ασθενής, ενώ θεωρητικά δεν αποκλείεται και η δυνατότητα μετατροπής να γίνει β' τάξης). Η θερμοδυναμική ευστάθεια της *SmA* φάσης έναντι της νηματικής ενισχύεται εν μέρει από την ελάττωση της ενέργειας λόγω της παράλληλης διάταξης των μορίων στα σηκτικά επίπεδα (πράγμα που ελαχιστοποιεί την μέση απόσταση μεταξύ των γειτονικών μορίων). Ταυτόχρονα, ο μερικός περιορισμός των μορίων σε στοιβάδες αφ' ενός μειώνει την εντροπία που προέρχεται από την μεταβατική κίνηση των μορίων παράλληλα στον κατευθυντή αφ' ετέρου όμως εισάγει ένα **μικροφασικό διαχωρισμό** (η κάθε στοιβάδα διαχωρίζεται σε υποπεριοχές που έχουν μεγάλη συγκέντρωση είτε άκαμπτων αρωματικών πυρήνων είτε εύκαμτων αλιφατικών αλυσίδων, σχήμα 10) πράγμα που ευνοεί την εντροπική συνεισφορά που προέρχεται από την ευκαμψία των αλυσίδων. Ο μικροφασικός διαχωρισμός χαρακτηρίζει όλες τις σηκτικές φάσεις, όχι μόνο την *SmA*, και είναι βασικός μηχανισμός ενίσχυσης της θερμοδυναμικής τους ευστάθειας έναντι των «χωρικά άτακτων» φάσεων (ισότροπη, νηματική). Μάλιστα η μελέτη ομόλογων σειρών ΥΚ υλικών με τον ίδιο άκαμπτο αρωματικό πυρήνα και διαφορετικά μήκη των ακραίων αλυσίδων δείχνει συστηματική τάση σταθεροποίησης της σηκτικής αυτο-οργάνωσης, σε βάρος της νηματικής, όσο αυξάνεται το μήκος των αλυσίδων. Τέλος, η πλήρης αταξία των μοριακών θέσεων εντός των μοριακών στοιβάδων και η έλλειψη συσχετισμού μεταξύ των θέσεων μορίων που βρίσκονται σε διαφορετικές στοιβάδες υποδηλώνει ότι η *SmA* φάση δεν υπολείπεται της νηματικής στο μέρος της εντροπίας που αφορά την αταξία των μοριακών θέσεων στο επίπεδο (*XY*) το κάθετο στον κατευθυντή.



Σχήμα 10: Μικροφασικός διαχωρισμός στις σηκτικές φάσεις.

Σηκτικοί C (*SmC*). Η σηκτική C φάση παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά της *SmA*, δηλαδή τάξη ως προς τις θέσεις των μορίων στη διάσταση *Z* (κάθετα στα σηκτικά επίπεδα) και αταξία στις διαστάσεις *X, Y*, με την διαφορά ότι ο κατευθυντής **n** δεν είναι παράλληλος με τον άξονα *Z* (δηλαδή δεν είναι κάθετος στα σηκτικά επίπεδα, σχήμα 7 β) αλλά σχηματίζει γωνία *t* (την λεγόμενη γωνία κλίσης, *tilt angle*) η οποία ορίζεται από τη σχέση

$$\cos t = \mathbf{n} \cdot \mathbf{Z} \quad (18)$$

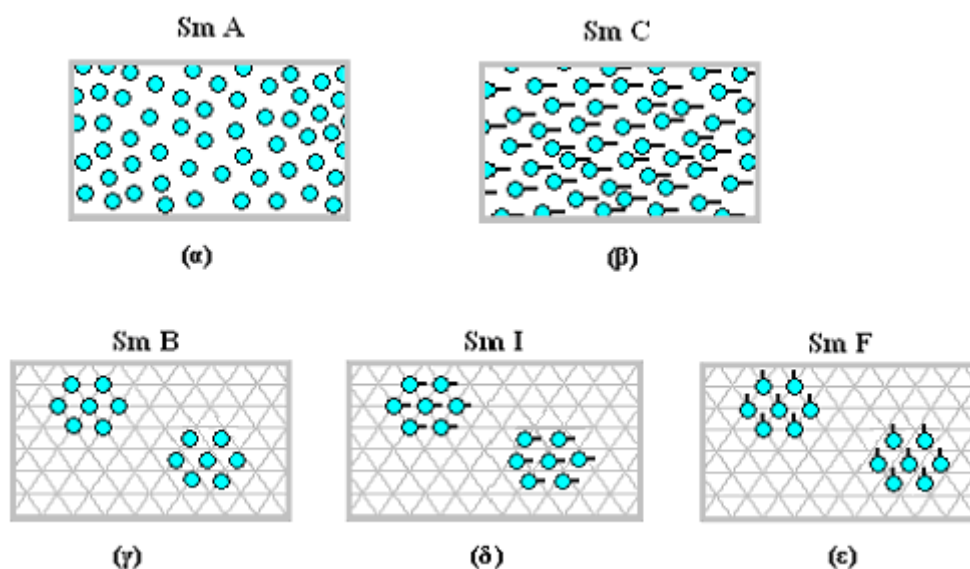
Η απόκλιση του \mathbf{n} από τον άξονα Z καταστρέφει την περιστροφική συμμετρία γύρω από τον κατευθυντή (προφανώς και γύρω από την κάθετη στα επίπεδα διεύθυνση Z). Η SmC φάση είναι λοιπόν διαξονική. Παραμένει όμως απολική κατά μήκος του κατευθυντή, δηλαδή υπάρχει συμμετρία ως προς την αναστροφή $\mathbf{n} \Leftrightarrow -\mathbf{n}$. Ο κατευθυντής και ο άξονας Z ορίζουν το «επίπεδο κλίσης» που είναι και επίπεδο συμμετρίας της SmC φάσης. Επιπλέον το κάθε σημειακό στρώμα είναι συμμετρικό ως προς περιστροφές κατά π γύρω από τον άξονα τον κάθετο στο επίπεδο κλίσης (συνήθως ο μακροσκοπικός άξονας X επιλέγεται έτσι ώστε να συμπίπτει με τη διεύθυνση αυτού του άξονα συμμετρίας C_2). Οι στοιβάδες στη SmC φάση διαθέτουν επίσης συμμετρία αναστροφής ως προς κέντρο, το οποίο ορίζεται από την τομή του άξονα συμμετρίας με το επίπεδο συμμετρίας. Ο κατευθυντής μπορεί να έχει ενιαία διεύθυνση σε όλες τις στοιβάδες, οπότε έχουμε την λεγόμενη συν-κλινή SmC φάση (*synclinic SmC*), ή να εναλλάσσεται δεξιά-αριστερά του άξονα Z (στο ίδιο «επίπεδο κλίσης» και σχηματίζοντας πάντα σταθερή γωνία t) οπότε έχουμε την λεγόμενη αντι-κλινή SmC φάση (*anticlinic SmC*).

Στους θερμοτροπικούς ΥΚ η SmC φάση εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την ισότροπη φάση (και από τη νηματική, ή την SmA όταν πρόκειται για ΥΚ που εμφανίζει και αυτές τις φάσεις).

Σμηκτικοί B (SmB). Η σμηκτική B φάση παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά της SmA , δηλαδή τάξη ως προς τις θέσεις των μορίων στη διάσταση Z (κάθετα στα σμηκτικά επίπεδα) και κατευθυντή \mathbf{n} παράλληλο με τον άξονα Z (δηλαδή κάθετο στα σμηκτικά επίπεδα) με την διαφορά ότι οι θέσεις των μορίων δεν παρουσιάζουν πλήρη αταξία στις διαστάσεις X, Y αλλά ένα χαρακτηριστικό είδος τάξης (σχήμα 11 γ) που ονομάζεται **τάξη προσανατολισμού των δεσμών** (ΤΠΔ, *bond orientational order*). Εδώ με τον όρο «δεσμός» εννοείται το ευθύγραμμο τμήμα που συνδέει τα κέντρα δύο γειτονικών μορίων που ανήκουν στην ίδια στοιβάδα. Η ΤΠΔ συνίσταται στο ότι οι προσανατολισμοί των «δεσμών» στο ίδιο επίπεδο παρουσιάζουν εξαγωνική συμμετρία ενώ οι ίδιες οι θέσεις των μορίων δεν ακολουθούν την συμμετρία εξαγωνικού πλέγματος πέρα από κάποια απόσταση (τυπικά μερικών δεκάδων μοριακών διαμέτρων). Έχουμε δηλαδή στο επίπεδο XY πλεγματική τάξη περιορισμένης εμβέλειας (πράγμα που επιτρέπει και την ρευστότητα των SmB ΥΚ) και ΤΠΔ μακράς εμβέλειας. Στην περίπτωση που η πλεγματική τάξη είναι επίσης μακράς εμβέλειας (πράγμα που αποκλείει την ρευστότητα) έχουμε την λεγόμενη **κρυσταλλική B φάση (CrB)**, η οποία δεν ανήκει στην κατηγορία των υγροκρυσταλλικών φάσεων.

Σμηκτικοί I και F (SmI , SmF). Οι φάσεις αυτές είναι ανάλογες της SmC , κατά το ότι ο κατευθυντής αποκλίνει από την κάθετο στα σμηκτικά επίπεδα, αλλά παρουσιάζουν επιπλέον και ΤΠΔ στις διαστάσεις XY , ανάλογη με την ΤΠΔ των SmB . Η διάκριση μεταξύ SmI και SmF έγκειται στην συσχέτιση της διεύθυνσης απόκλισης του κατευθυντή με τους άξονες της εξαγωνικής ΤΠΔ (σχήματα 11 δ και ε): στην SmI η προβολή του κατευθυντή στο επίπεδο XY συμπίπτει με κάποιον από τους άξονες εξαγωνικού προσανατολισμού των δεσμών ενώ στην SmF η προβολή του κατευθυντή είναι κάθετη σε κάποιον από τους άξονες αυτούς. Η πλεγματική τάξη των θέσεων, όπως και στην SmB , είναι περιορισμένης εμβέλειας και αυτό προσδίδει την

υγροκρυσταλλικότητα στις φάσεις αυτές. Οι αντίστοιχες φάσεις με πλεγματοκή τάξη μακράς εμβέλειας (κρυσταλλικές) ονομάζονται *CrI* και *CrF*.



Σχήμα 11: Τάξη μοριακών θέσεων στις σημηκτικές στοιβάδες [2].

Κάτοψη μοριακών στοιβάδων (σημηκτικά επίπεδα *XY*) διαφόρων τύπων σημηκτικών ΥΚ.

(α) *SmA*, οι κουκίδες παριστάνουν τις προβολές των μοριακών κέντρων στο σημηκτικό επίπεδο.

(β) *SmC*, οι κουκίδες είναι όπως στο (α) και οι ακίδες παριστάνουν την προβολή του κατευθυντή στο σημηκτικό επίπεδο.

(γ) *SmB*, οι λεπτές γραμμές παριστάνουν τους άξονες της εξαγωνικής Τάξη Προσανατολισμού Δεσμών (ΤΠΔ). Φαίνονται δύο σμήνη μορίων τα οποία έχουν κοινό προσανατολισμό των πλεγματοκών αξόνων χωρίς οι θέσεις τους να αντιστοιχούν σε ενιαίο εξαγωνικό πλέγμα αν και τοπικά οι μοριακές θέσεις στο κάθε σμήνος παρουσιάζουν εξαγωνική πλεγματοκή τάξη.

(δ) *SmI*, με τους ίδιους συμβολισμούς των (α), (β), (γ). Η προβολή του κατευθυντή είναι παράλληλη με έναν άξονα του εξαγωνικού πλέγματος.

(ε) *SmF*, όπως και στο (δ) με τη διαφορά ότι η προβολή του κατευθυντή είναι κάθετη στον άξονα του εξαγωνικού πλέγματος.

Οι συνήθεις σημηκτικοί κρύσταλλοι παράγονται από επιμήκη μόρια (οι ΥΚ που παράγονται από επιμήκη μόρια ονομάζονται γενικά **καλαμιτικοί**, από τον διεθνή όρο *calamitic*, που προέρχεται από το ελληνικό «κάλαμος») και γι' αυτό στην περιγραφή και την εικονογράφηση τις μοριακής τάξης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο του ραβδόμορφου μορίου. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η δομή των μορίων που δίνουν σημηκτικές φάσεις δεν περιορίζεται στην ραβδόμορφη αλλά καλύπτει ένα ευρύ φάσμα δομών και μοριακών αρχιτεκτονικών (τοξοειδή μόρια, αμφίφιλα, πολυμερή, κλπ) κάποιες από τις οποίες θα εξετάσουμε σε απόμμενα κεφάλαια.

Οι σημηκτικές φάσεις των θερμοτροπικών ΥΚ γενικά παρεμβάλονται μεταξύ της ισότροπης φάσης (ή της νηματικής) και της στερεής με σειρά που αντιστοιχεί σε αυξανόμενη τάξη καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Μια τυπική^{‡‡} αλληλουχία φάσεων φαίνεται στο σχήμα 12 για την ουσία TBBA.

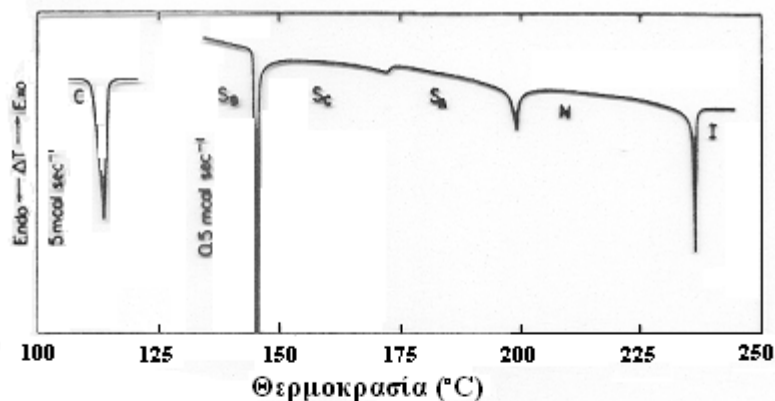
^{‡‡} Τυπική είναι η αλληλουχία των φάσεων κατά το μέρος που αφορά το ποια φάση είναι σε χαμηλότερη και ποια σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τις άλλες φάσεις. Το ότι το ίδιο υλικό, εν προκειμένω το TBBA, παρουσιάζει τέσσερις ΥΚ φάσεις, και

Το διάγραμμα 12(α) έχει ληφθεί με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*). Η τεχνική αυτή είναι η πιο συνηθισμένη για το εντοπισμό μετατροπών φάσης στους ΥΚ. Συνίσταται στην παροχή θερμότητας σε ένα σύστημα και την καταγραφή της μεταβολής που αυτή επιφέρει στη θερμοκρασία του συστήματος. Κοντά στη θερμοκρασία στην οποία επέρχεται μετατροπή φάσης πρώτης τάξης το σύστημα απορροφά θερμότητα χωρίς να μεταβάλλεται η θερμοκρασία του. Αυτό οφείλεται στην γνωστή λανθάνουσα θερμότητα της μετατροπής φάσης και χρησιμεύει στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας μετατροπής (και της λανθάνουσας θερμότητας). Η τεχνική λειτουργεί αντίστοιχα και σε κύκλο ψύξης, δηλαδή με απαγωγή θερμότητας από το σύστημα. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, οι αντίστροφες κορυφές σηματοδοτούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι διάφορες μετατροπές φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών μας επιτρέπουν να συγκρίνουμε την λανθάνουσα θερμότητα των μετατροπών (από την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε και την μεταβολή εντροπίας ΔS για κάθε μία από τις μετατροπές αυτές). Αξίζει να παρατηρηθεί ότι η λανθάνουσα θερμότητα μετατροπής μεταξύ των διάφορων ΥΚ φάσεων είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με την λανθάνουσα θερμότητα τήξης (στη συγκεκριμένη περίπτωση, «τήξη» είναι η μετάβαση από την κρυσταλλική φάση στην υγροκρυσταλλική *SmB*). Στο διάγραμμα φαίνεται για λόγους πληρότητας και η ονομασία των διάφορων φάσεων, αλλά θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ταυτοποίηση των φάσεων δεν μπορεί να γίνει με την τεχνική *DSC*. Αυτή γίνεται με άλλες τεχνικές που θα παρουσιαστούν παρακάτω. Η τεχνική *DSC* μπορεί να εντοπίσει την ύπαρξη μετατροπής φάσης αλλά δεν μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για την δομή των φάσεων που αφορά η μετατροπή.

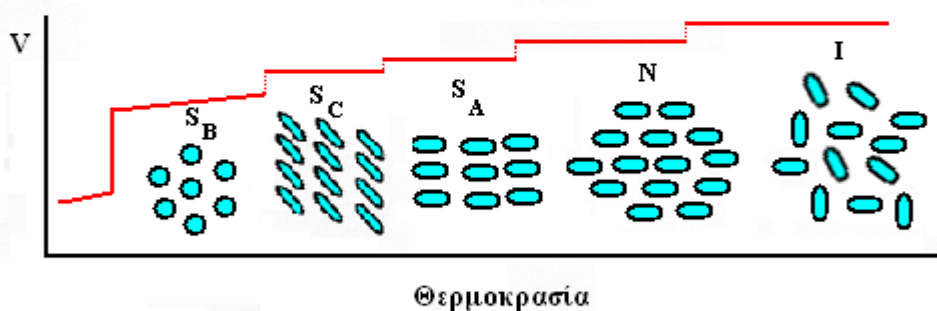
Στο διάγραμμα 12(β) φαίνεται η μεταβολή του όγκου του δείγματος με την θερμοκρασία, η οποία παρουσιάζει μικρές ή μεγαλύτερες ασυνέχειες στις θερμοκρασίες όπου συντελείται μετατροπή φάσης. Όπως διακρίνεται στο διάγραμμα, ο όγκος γενικά μειώνεται (δηλαδή αυξάνεται η μοριακή πυκνότητα) όταν η μετατροπή γίνεται από φάση με λιγότερη μοριακή τάξη σε φάση με περισσότερη τάξη.

Κλείνοντας την παρουσίαση των σημηκτικών ΥΚ αναφέρουμε και κάποιες υποδιαίρεσεις τους που συχνά χρησιμοποιούνται. Έχουμε λοιπόν την υποδιαίρεση σε ορθογώνιες (*orthogonal smectics*) και επικλινείς (*tilted smectics*) σημηκτικές φάσεις, ανάλογα με το αν ο κατευθυντής είναι κάθετος στα σημηκτικά επίπεδα ή παρουσιάζει κλίση. Έτσι ορθογώνιες είναι οι *SmA* και *SmB* ενώ επικλινείς είναι οι *SmC*, *SmI*, και *SmF*. Έχουμε επίσης την υποδιαίρεση, ανάλογα με το αν υπάρχει ή όχι τάξη στο επίπεδο *XY*, σε σημηκτικές φάσεις με τάξη (*ordered smectics*) και χωρίς τάξη (*disordered smectics*). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι *SmB*, *SmI*, και *SmF* και στη δεύτερη οι *SmA*, και *SmC*.

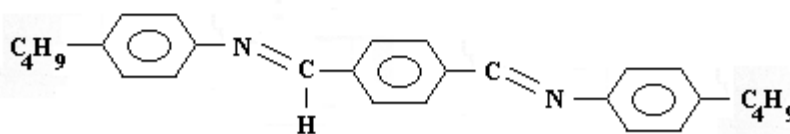
μάλιστα σε τέτοιο θερμοκρασιακό εύρος, δεν είναι τυπική περίπτωση. Αρκετοί ΥΚ παρουσιάζουν μεταξύ ισότροπου και στερεού μόνο μία ή δύο φάσεις περιορισμένου θερμοκρασιακού εύρους.



(α)



(β)



TBBA

(γ)

Σχήμα 12: Διαδοχικές μετατροπές φάσης του υγροκρυσταλλικού υλικού TBBA.

(α) Διάγραμμα DSC (Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης) του TBBA. Παρατίθεται και η ονομασία των φάσεων.

(β) Ενδεικτική μεταβολή του όγκου (αυθαίρετες μονάδες) του δείγματος TBBA με τη θερμοκρασία.

(γ) Μοριακή δομή του TBBA.

2.4 Κιονικοί ΥΚ.

Οι κιονικοί (*Columnar*) ΥΚ παρουσιάζουν, επιπλέον της τάξης στις μοριακές διευθύνσεις την οποία παρουσιάζουν οι νηματικοί, και τάξη ως προς τις θέσεις σε δύο διαστάσεις. Οι θέσεις των μορίων σχηματίζουν ευθύγραμμες στήλες (κίονες) (σχήμα 13) και οι στήλες αυτές διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους έτσι ώστε οι κάθετες προβολές των αξόνων τους να σχηματίζουν 2-διάστατο πλέγμα^{§§}. Επιλέγοντας

^{§§} Έχουν παρατηρηθεί και υγροκρυσταλλικές φάσεις στις οποίες τα μόρια σχηματίζουν στήλες περιορισμένου μήκους και οι άξονες των στηλών παρουσιάζουν νηματική τάξη των διευθύνσεων και αταξία θέσεων. Για τις φάσεις αυτές χρησιμοποιείται ο όρος «κιονικές νηματικές» (*columnar nematics*) αν και από άποψη συμμετρίας ανήκουν στην κατηγορία των νηματικών.

δηλαδή τον μακροσκοπικό άξονα Z να είναι παράλληλος προς την διεύθυνση των κιονικών αξόνων θα έχουμε τάξη των μοριακών θέσεων στο επίπεδο XY . Η τάξη αυτή αντιστοιχεί σε εξαγωνικό ή σε ορθογώνιο πλέγμα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε την εξαγωνική κιονική φάση (*hexagonal columnar*, Col_h) και στην δεύτερη την ορθογωνική κιονική (*rectangular columnar*, Col_r).

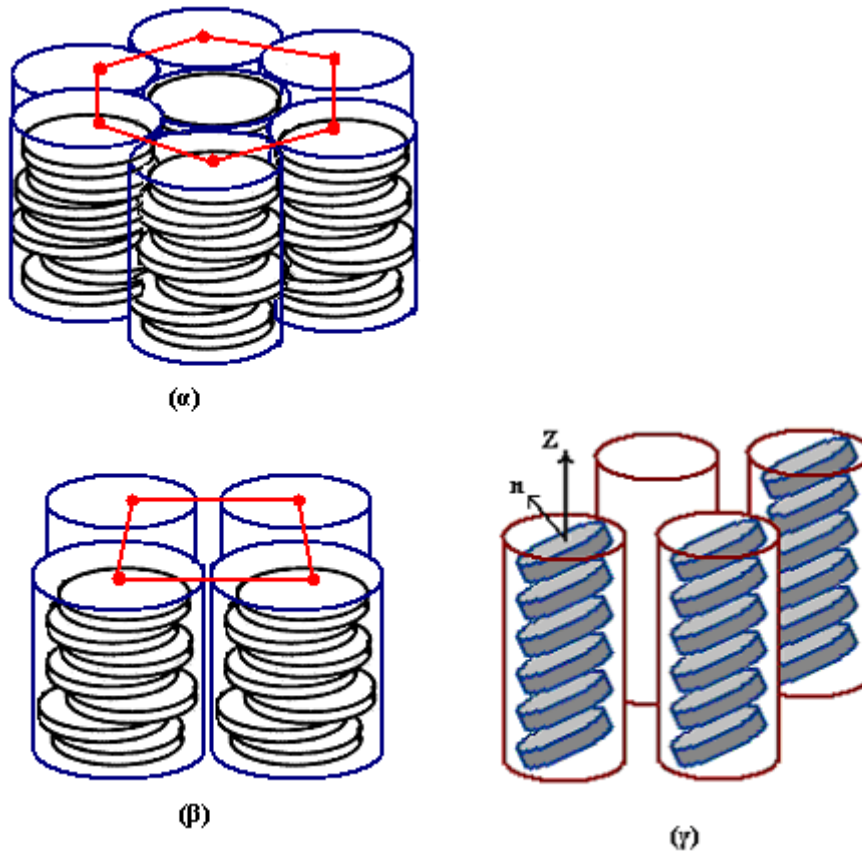
Η 2-διάστατη τάξη θέσης των κιονικών δεν είναι πλήρης αφού οι θέσεις των μορίων δεν είναι αυστηρά περιορισμένες σε στήλες. Η κατανομή $\rho(X,Y)$ των μοριακών κέντρων μάζας στο επίπεδο X,Y (ασχέτως διεύθυνσης των μοριακών αξόνων και ασχέτως προβολής της θέσης στον άξονα επίπεδο Z), η οποία ορίζεται ως

$$\rho(X,Y) = \int dZ d\omega p^1(\mathbf{R},\omega) \quad , \quad (19)$$

παρουσιάζει μέγιστα στις πλεγματικές θέσεις αλλά δεν είναι στενά εντοπισμένη σ' αυτές (όπως θα συνέβαινε στην περίπτωση ενός στερεού κρυστάλλου). Κατά τα άλλα, η $\rho(X,Y)$ έχει την περιοδικότητα που αντιστοιχεί σε εξαγωνικό ή ορθογώνιο πλέγμα.

Η ρευστότητα των κιονικών ΥΚ οφείλεται στη δυνατότητα της σχετικής ολίσθησης μεταξύ γειτονικών στηλών. Δεν υπάρχει δηλαδή συσχέτιση μεταξύ των Z -προβολών των θέσεων μορίων που βρίσκονται σε διαφορετικές στήλες. Οι θέσεις των μορίων που ανήκουν στην ίδια στήλη μπορεί να παρουσιάζουν τάξη (περιοδικότητα στον Z άξονα) ή αταξία. Στη πρώτη περίπτωση έχουμε κίονες με εσωτερική τάξη και στην δεύτερη άτακτους κίονες. Ο συμβολισμός των αντίστοιχων φάσεων γίνεται με την προσθήκη του δείκτη o (*ordered*) ή d (*disordered*) στο σύμβολο Col της κιονικής φάσης. Έτσι έχουμε π.χ Col_{hd} (*hexagonal disordered Columnar*) για την εξαγωνική κιονική φάση με εσωτερική αταξία στους κίονες, Col_{ro} (*rectangular ordered Columnar*) ορθογωνική με εσωτερική τάξη στους κίονες, κ.ο.κ.

Η τάξη στον μοριακό προσανατολισμό περιγράφεται, όπως και στη περίπτωση των νηματικών και των σμηκτικών, από τον κατευθυντή \mathbf{n} . Αυτός μπορεί να είναι παράλληλος προς τον κιονικό άξονα ($\mathbf{n} // \mathbf{Z}$) ή και να αποκλίνει από αυτόν κατά γωνία t ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{Z} = \cos t$). Στην δεύτερη περίπτωση (σχήμα 13 γ) έχουμε επικλινή κιονική φάση (*tilted columnar*) και αυτό υποδηλώνεται προσθέτοντας τον δείκτη t στον συμβολισμό της φάσης, δηλαδή Col_{txx} , όπου στις θέσεις xx μπορεί να σημειωθεί κάποιος από τους δείκτες o, d, h, r για να υποδηλωθεί η εσωτερική τάξη ή το είδος του 2-διάστατου πλέγματος. Όταν δεν υπάρχει ο δείκτης t εννοείται ότι η φάση έχει τον κατευθυντή παράλληλο στις στήλες. Στις επικλινείς κιονικές φάσεις, όπως και στις αντίστοιχες σμηκτικές, ο κατευθυντής μπορεί να έχει ενιαία διεύθυνση για όλες τις στήλες (συν-κλινής) ή και να εναλλάσσεται από στήλη σε στήλη (αντι-κλινής).



Σχήμα 13: Μοριακή τάξη στους κιονικούς ΥΚ.

(α) Κιονική εξαγωνική φάση (Col_n): Εξαγωνικό πλέγμα των κίωνων στο επίπεδο XY . Κατευθυντής παράλληλος του κιονικού άξονα ($\mathbf{n} // \mathbf{Z}$).

(β) Κιονική ορθογωνική φάση (Col_l): Ορθογώνιο πλέγμα των κίωνων στο επίπεδο XY . Κατευθυντής παράλληλος του κιονικού άξονα ($\mathbf{n} // \mathbf{Z}$).

(γ) Κιονική επικλινή φάση (Col_h): Ο κατευθυντής αποκλίνει από κιονικό άξονα κατά γωνία t ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{Z} = \cos t$).

Οι κιονικοί ΥΚ δημιουργούνται κυρίως από δισκόμορφα μόρια. Γι' αυτό και συχνά στην παλαιότερη βιβλιογραφία ονομάζονται δισκοτικοί (*discotic*) ΥΚ. Η ύπαρξη όμως κιονικών υγροκρυσταλλικών φάσεων που δεν αποτελούνται από δισκόμορφα μόρια (υπάρχουν παραδείγματα ακόμη και ραβδόμορφων μορίων που αυτό-οργανώνονται σε κιονικές φάσεις) επέβαλλε την χρήση του όρου «δισκοτικός» μόνο για τους ΥΚ που απαρτίζονται από δισκόμορφα μόρια, ασχέτως αν είναι κιονικοί ή όχι.

2.5 Η ασυμμετρία χειρομορφίας στους ΥΚ.

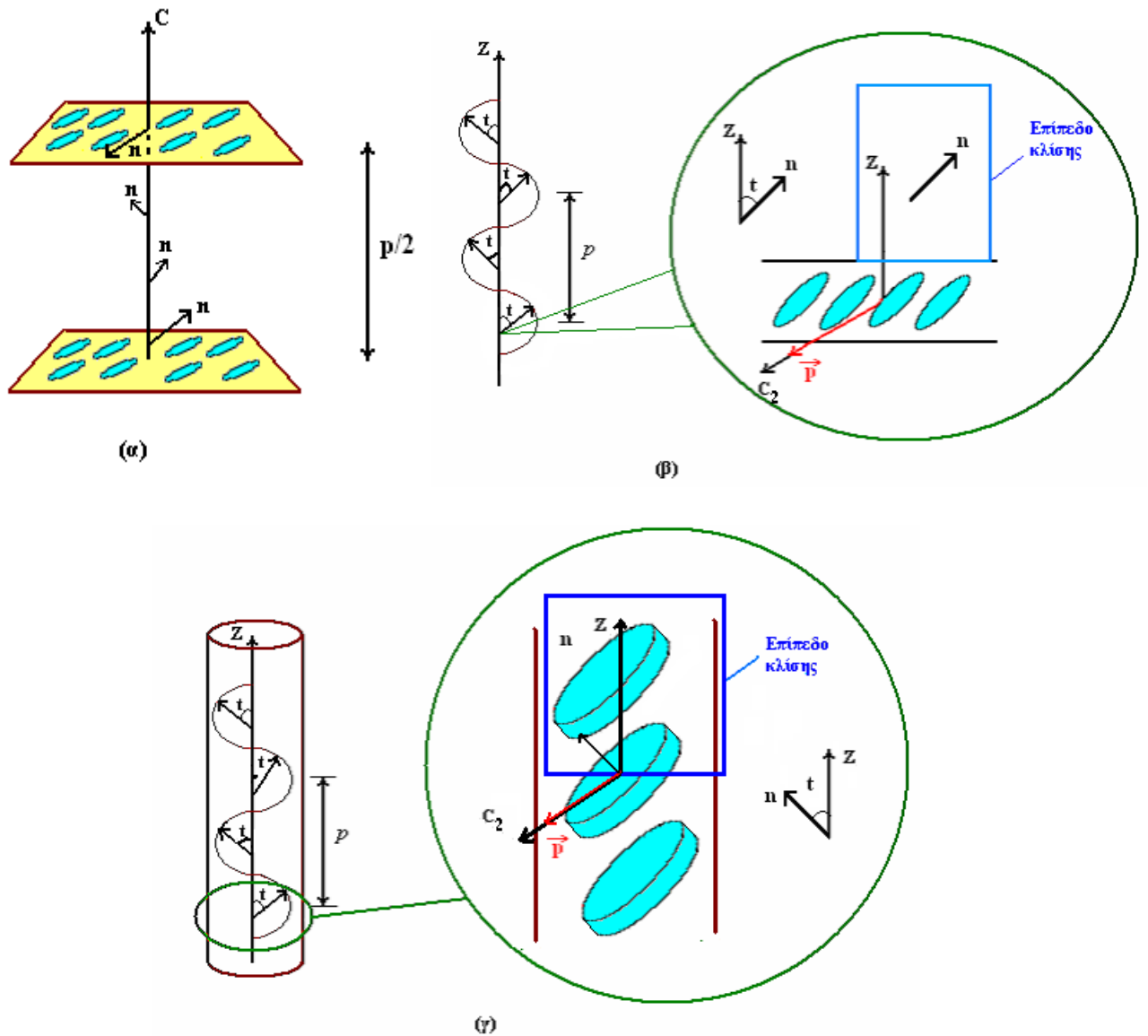
Οι χειρόμορφοι ΥΚ (*chiral LCs*) αποτελούνται από χειρόμορφα μόρια. Τα μόρια αυτά δηλαδή, εκτός από την ασυμμετρία που απαιτείται για τον σχηματισμό ΥΚ φάσης (π.χ. ραβδόμορφα, δισκόμορφα κλπ, βλέπε σχήμα 1), παρουσιάζουν και ασυμμετρία χειρομορφίας (*chiral asymmetry, chirality*). Ένα μόριο λέγεται χειρόμορφο όταν δεν μπορεί να ταυτιστεί με το κατοπτρικό του είδωλο (την ίδια σχέση ασυμμετρίας έχει το δεξί με το αριστερό μας χέρι, απ' όπου προέρχεται και η ορολογία «χειρομορφία», *chirality* κλπ). Το κατοπτρικό είδωλο ενός χειρόμορφου μορίου ονομάζεται εναντιομερές του μορίου αυτού. Από άποψη στοιχείων συμμετρίας, για να είναι ένα

μόριο χειρόμορφο πρέπει να μη διαθέτει κανένα στροφο-κατοπτρικό άξονα S_n . Προφανής συνέπεια του ορισμού αυτού είναι πως ένα μόριο που διαθέτει κέντρο συμμετρίας αναστροφής ή επίπεδο συμμετρίας δεν μπορεί να είναι χειρόμορφο. Όπως είναι γνωστό, οι χειρόμορφες ουσίες έχουν γενικά την ικανότητα να στρέφουν το επίπεδο πόλωσης του φωτός. Παρουσιάζουν δηλαδή οπτική ενεργότητα, η οποία ορίζεται ποσοτικά ως $\Delta\varphi/\Delta s$, όπου $\Delta\varphi$ γωνία στροφής του επιπέδου πόλωσης που προκλήθηκε από την διέλευση της οπτικής ακτίνας μέσα από υλικό πάχους Δs . Η στροφή που προκαλεί η εναντιομερής μορφή της ουσίας γίνεται κατά ίση γωνία αλλά στην αντίθετη φορά.

Ο συνδυασμός της χειρομορφίας με την ανισοτροπία που παρουσιάζουν οι ΥΚ οδηγεί σε νέες ΥΚ φάσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα οπτική, ηλεκτρο-οπτική και θερμο-οπτική συμπεριφορά. Στις συνηθέστερες περιπτώσεις η χειρόμορφη ασυμμετρία εμφανίζεται ως ελαφρά διαταραχή στη βασική μοριακή ασυμμετρία που δημιουργεί την υγροκρυσταλλικότητα. Αυτό έχει ως συνέπεια η κάθε μια από τις μη-χειρόμορφες (*achiral*) φάσεις που περιγράψαμε στη προηγούμενη ενότητα, π.χ N , SmC , Col_t , να έχει ένα αντίστοιχο χειρόμορφο είδος φάσης (που συμβολίζεται παραθέτοντας έναν αστερίσκο, π. χ. N^* , SmC^* , Col_t^*) με το οποίο παρουσιάζει κοινά στοιχεία μοριακής αυτό-οργάνωσης αλλά και διαφορές που οφείλονται στη υπέρθεση των επιπτώσεων της χειρομορφίας. Η χαρακτηριστικότερη τέτοια επίπτωση είναι μία ελικοειδής παραμόρφωση της διάταξης του κατευθυντή στο χώρο. Αυτή περιγράφεται παρακάτω λεπτομερέστερα για την νηματική, την σμηκτική C και την επικλινή κιονική φάση.

Χειρόμορφοι νηματικοί (N^*) ΥΚ.

Εδώ η υπέρθεση της χειρομορφίας στην βασική νηματική αυτο-οργάνωση των μορίων προκαλεί την στρέψη του κατευθυντή (σχήμα 14α), δηλαδή την συνεχή αλλαγή του προσανατολισμού του \mathbf{n} καθώς μεταβαίνουμε στο χώρο κατά μήκος μιας διεύθυνσης κάθετης στο \mathbf{n} . Η κάθετη διεύθυνση αυτή ορίζει έναν άξονα ελικοειδούς συμμετρίας της φάσης (η μετάβαση κατά μήκος του άξονα αυτού, συνδυαζόμενη με ανάλογη στροφή μας δίνει τον κατευθυντή στη νέα θέση). Το βήμα της έλικας (*pitch*) ορίζεται ως η απόσταση p που χρειάζεται να διανυθεί κατά μήκος του άξονα της έλικας για να συντελεστεί μία πλήρης στροφή (2π) του κατευθυντή. Η δομή της N^* φάσης μπορεί να περιγραφεί και ως εξής: χωρίζοντας τον ΥΚ σε πολύ λεπτά επίπεδα στρώματα κάθετα στον άξονα της έλικας θα έχουμε σε κάθε στρώμα χωριστά την κανονική μοριακή τάξη που έχει ένας νηματικός ΥΚ, με ενιαίο προσανατολισμό του κατευθυντή σ' όλη την έκταση του στρώματος. Πηγαίνοντας στο επόμενο στρώμα θα έχουμε την ίδια εικόνα με την διαφορά ότι ο προσανατολισμός του κατευθυντή (παραμένοντας πάντα κάθετος στον άξονα της έλικας, δηλαδή μέσα στο επίπεδο του στρώματος) θα έχει στραφεί ελαφρώς. Αυτές οι μικρές στροφές του κατευθυντή επαναλαμβανόμενες με κανονικότητα καθώς μεταβαίνουμε σε διαδοχικά στρώματα συνθέτουν τη δομή της N^* φάσης ως επαλληλίας λεπτών στρωμάτων (μη-χειρόμορφης) N φάσης με ελαφρά στρέψη των κατευθυντών τους. Η φορά της έλικας (δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη) είναι αντίθετη για εναντιομέρεις ουσίες. Έτσι η ανάμιξη ενός N^* υγρού κρυστάλλου με τον εναντιομερή του οδηγεί σε χειρόμορφο νηματικό δείγμα μεγαλύτερου βήματος (πιο «ανοιχτή» έλικα) ενώ αν οι ποσότητες των



Σχήμα 14: Μοριακή τάξη στους χειρόμορφους ΥΚ.

(α) N^* φάση. Ο κατευθυντής παρουσιάζει στρέψη κατά μήκος του άξονα C , παραμένοντας παντού κάθετος σ' αυτόν. Λεπτά στρώματα του ΥΚ κάθετα στον C παρουσιάζουν την μοριακή αυτό-οργάνωση της νηματικής φάσης. Το βήμα της έλικας που διαγράφει ο κατευθυντής συμβολίζεται με p .

(β) SmC^* φάση. Η μετάβαση κατά τον Z συνοδεύεται από περιστροφή του κατευθυντή περί τον Z διατηρώντας σταθερή την γωνία κλίσης t . Το ένθετο δείχνει μεγέθυνση σημηκτικής στοιβάδας όπου φαίνεται το επίπεδο κλίσης, ο C_2 άξονας συμμετρίας και το διάνυσμα της αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης \mathbf{P} .

(γ) Col_i^* φάση. Η μετάβαση κατά τον άξονα Z της στήλης συνοδεύεται από περιστροφή του κατευθυντή περί τον Z διατηρώντας σταθερή την γωνία κλίσης t . Το ένθετο δείχνει μεγέθυνση μικροσκοπικού τμήματος της στήλης όπου φαίνεται το επίπεδο κλίσης, ο C_2 άξονας συμμετρίας και το διάνυσμα της αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης \mathbf{P} .

δύο N^* εναντιομερών είναι ακριβώς ίσες τότε το μείγμα καθίσταται μη-χειρόμορφο (εξαλείφεται η έλικωση ή, ισοδύναμα, έχουμε έλικα άπειρου βήματος) και έχει τις ιδιότητες της απλής νηματικής φάσης N .

Οι οπτικές ιδιότητες της N^* φάσης παρουσιάζουν, εκτός από την νηματική ανισοτροπία, και περιοδική μεταβολή κατά μήκος του άξονα της έλικας με περιοδικότητα ίση με το βήμα p της έλικας. Το βήμα p για τους συνήθεις N^* υγρούς κρύσταλλους κυμαίνεται από μερικές δεκάδες nm (μέχρι ∞) και συχνά βρίσκεται στην περιοχή μηκών κύματος του ορατού φωτός οπότε ο υγρός κρύσταλλος παρουσιάζει έντονα φαινόμενα επιλεκτικής ανάκλασης (βλ. 4.4), λόγω της σύμπτωσης της οπτικής του περιοδικότητάς του με το μήκος κύματος κάποιας συνιστώσας του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται έντονα χρωματισμένος. Επιπλέον, συχνά το βήμα είναι αρκετά ευαίσθητο στις μεταβολές της θερμοκρασίας, ιδιότητα που παρέχει την δυνατότητα οπτικής καταγραφής θερμοκρασιακών μεταβολών (θερμογραφικές τεχνικές).

Στην παλαιότερη βιβλιογραφία, η N^* φάση εμφανίζεται με το όνομα «χοληστερική» (*cholesteric*) επειδή αυτή είχε πρωτοπαρατηρηθεί σε παράγωγα της χοληστερόλης. Ο όρος τείνει να εγκαταληφθεί υπέρ του όρου «χειρόμορφη νηματική» φάση.

Χειρόμορφοι σμηκτικοί C (SmC^*) ΥΚ.

Στην SmC^* φάση η επίδραση της χειρομορφίας στην βασική επικλινή σμηκτική αυτο-οργάνωση των μορίων προκαλεί την στροφή της προβολής του κατευθυντή στο σμηκτικό επίπεδο XY (σχήμα 14 β) καθώς μεταβαίνουμε από την μία στοιβάδα στην επόμενη κατά μήκος του άξονα Z . Δημιουργείται δηλαδή και σ' αυτή την περίπτωση μία ελικοειδής δομή του κατευθυντή. Η διαφορά με την ελικοειδή δομή της N^* φάσης που περιγράψαμε προηγουμένως είναι (α) ότι στη SmC^* ο κατευθυντής σχηματίζει την σταθερή γωνία κλίσης t με τον άξονα της έλικας (ο οποίος συμπίπτει με τον άξονα Z τον κάθετο στα σμηκτικά επίπεδα) ενώ στην N^* ο κατευθυντής είναι κάθετος στον άξονα της έλικας και (β) η υποδιαίρεση σε στρώματα ομοιόμορφου προσανατολισμού του κατευθυντή στην περίπτωση της N^* είναι νοητή ενώ στη SmC^* είναι πραγματική και αναφέρεται στις σμηκτικές στοιβάδες. Ο κατευθυντής έχει έναν ενιαίο προσανατολισμό σε κάθε σμηκτική στοιβάδα της SmC^* φάσης. Ο προσανατολισμός αυτός όμως είναι ελαφρά στραμμένος γύρω από τον άξονα Z σε σχέση με τον προσανατολισμό του κατευθυντή της προηγούμενης / επόμενης στοιβάδας. Προφανώς, την ίδια στροφή ακολουθεί, από στοιβάδα σε στοιβάδα, και το **επίπεδο κλίσης** αφού αυτό ορίζεται από τον κατευθυντή και το άξονα Z . Έτσι, ενώ στην (μη-χειρόμορφη) SmC το επίπεδο κλίσης είναι ένα μακροσκοπικό επίπεδο της φάσης, κοινό για όλες τις στοιβάδες, στην SmC^* το επίπεδο κλίσης δεν είναι κοινό αλλά ορίζεται χωριστά για κάθε στοιβάδα.

Μία άλλη σημαντική διαφορά μεταξύ της SmC^* και της SmC είναι ότι η μοριακή χειρομορφία καταστρέφει την συμμετρία ως προς το «επίπεδο κλίσης» που εμφανίζεται στη μη-χειρόμορφη φάση και έτσι καθίσταται δυνατή η εμφάνιση αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης στις σμηκτικές στοιβάδες της SmC^* φάσης. Η συμμετρία περιστροφής κατά π γύρω από τον άξονα τον κάθετο στο επίπεδο κλίσης (άξονας C_2) κάθε στοιβάδας της SmC^* φάσης παραμένει. Συνεπώς, το διάνυσμα \vec{P} της αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης είναι υποχρεωτικά παράλληλο στον άξονα αυτόν. Αυτό σημαίνει ότι το \vec{P} περιστρέφεται καθώς μεταβαίνουμε από το στοιβάδα σε στοιβάδα (κατά μήκος του άξονα Z) ακολουθώντας την ελικοειδή δομή του κατευθυντή, του επιπέδου κλίσης, του άξονα C_2 κλπ. Έτσι, άνω η κάθε στοιβάδα της SmC^* μπορεί να παρουσιάζει αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση, η ελικοειδής δομή οδηγεί στην αλληλοαναιρέση των συνεισφορών των στοιβάδων ώστε τελικά να μην

παραμένει μακροσκοπική ηλεκτρική πόλωση. Φυσικά η κάθε στοιβάδα, ανεξάρτητα της ελικοειδούς δομής, παραμένει απολική κατά μήκος του κατευθυντή αφού η ύπαρξη του άξονα συμμετρίας C_2 καθιστά ισοδύναμες τις διευθύνσεις \mathbf{n} και $-\mathbf{n}$.

Το βήμα p της SmC^* έλικας είναι αρκετά μεγάλο σε σχέση με το πάχος των στοιβάδων d ($p \sim 10^3 d$ ή μεγαλύτερο) και συχνά βρίσκεται στη περιοχή μηκών κύματος του ορατού φάσματος, παρουσιάζοντας ανάλογα φαινόμενα επιλεκτικής ανάκλασης. Επίσης, η ανάμιξη εναντιομερών SmC^* υγρών κρυστάλλων δίνει μεγαλύτερο βήμα και όταν οι ποσότητες είναι ακριβώς ίσες το βήμα απειρίζεται (έχουμε δηλαδή μη-χειρόμορφη SmC φάση).

Χειρόμορφοι επικλινείς κιονικοί (Col_i^*) ΥΚ.

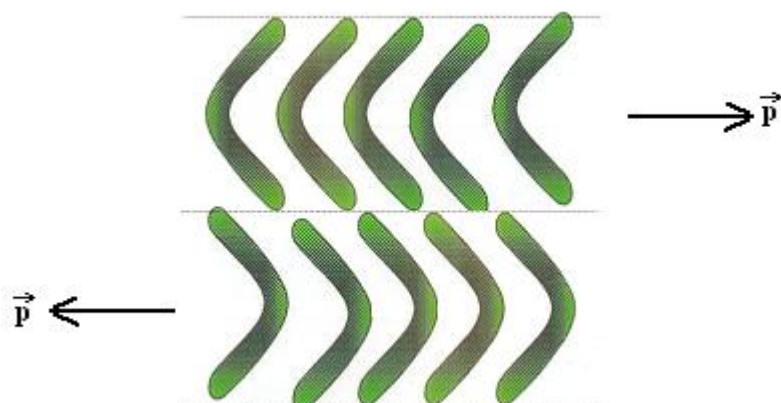
Στην Col_i^* φάση, η επίδραση της χειρομορφίας στην επικλινή κιονική αυτο-οργάνωση των μορίων προκαλεί την στροφή της προβολής του κατευθυντή στο επίπεδο XY (σχήμα 14 γ) καθώς μεταβαίνουμε κατά μήκος του άξονα Z της στήλης. Δημιουργείται δηλαδή και σ' αυτή την περίπτωση μία ελικοειδής δομή του κατευθυντή, ανάλογη με εκείνη της SmC^* . Η χειρόμορφη ασυμμετρία επιτρέπει και εδώ την εμφάνιση αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης σε τμήματα της στήλης, όμως η ελίκωση επιφέρει την αλληλοαναιρέση της πόλωσης στην στήλη συνολικά.

2.6 Δομικές παραλλαγές των βασικών ΥΚ

Τα ραβδόμορφα και τα δισκόμορφα μόρια αντιπροσωπεύουν τους απλούστερους τύπους μοριακής ανισομετρίας που μπορεί να οδηγήσει σε υγροκρυσταλλικότητα. Όπως προαναφέραμε, οι ΥΚ που προκύπτουν από μόρια τέτοιας δομής ονομάζονται, αντίστοιχα, καλαμιτικοί και δισκοτικοί ΥΚ. Και τα δύο είδη μπορούν να δώσουν νηματικές φάσεις ενώ οι σηκτικές φάσεις είναι συνήθως καλαμιτικές (δηλαδή παράγονται συνήθως από ραβδόμορφα μόρια) και οι κιονικές είναι συνήθως δισκοτικές (δηλαδή παράγονται συνήθως από δισκόμορφα μόρια). Φυσικά, τα μόρια στη πραγματικότητα δεν έχουν τέτοια ιδανική δομή και οι χαρακτηρισμοί «ραβδόμορφο» ή «δισκόμορφο» απλώς υποδηλώνουν ότι η μία διάσταση του μορίου είναι αρκετά μεγαλύτερη ή μικρότερη από τις άλλες δύο (οι οποίες δεν διαφέρουν πολύ μεταξύ τους). Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις ΥΚ που παράγονται από μόρια τα οποία παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από την ραβδόμορφη ή δισκόμορφη δομή. Αξιοσημείωτα παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων είναι οι ΥΚ τύπου μπανάνας (*banana LCs*), οι πυραμιδικόι ΥΚ (*pyramidal LCs*) και οι σανιδικοί ΥΚ (*sanidic LCs*).

Οι ΥΚ τύπου μπανάνας (*banana LCs*), επικράτησε να λέγονται έτσι επειδή το σχήμα του μεσογόνου πυρήνα μοιάζει με μπανάνα (ή λυγισμένη ράβδο ή τόξο ή μπούμεραγκ, απ' όπου και προέρχονται οι εναλλακτικές ονομασίες *bent-core*, *bow-shaped*, *boomerang* κλπ που χρησιμοποιούνται γι' αυτούς τους ΥΚ). Απέκτησαν έντονο ενδιαφέρον από το 1996 και μετά, επειδή μπορούν να δώσουν σηκτικές φάσεις των οποίων οι στοιβάδες έχουν αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση \mathbf{P} χωρίς να είναι ανάγκη τα μόρια να είναι χειρόμορφα (σχήμα 15). Η πόλωση αυτή είναι αποτέλεσμα της πολικής διάταξης που ευνοείται από το τοξοειδές μοριακό σχήμα. Έτσι είναι δυνατή, π.χ., η εμφάνιση πολικότητας ακόμα και στην SmA φάση κάποιων μπανάνα-ΥΚ. Οι φάσεις αυτές είναι διαξονικές, αφού παύει να υπάρχει συμμετρία περιστροφής γύρω από τον άξονα τον κάθετο στα σηκτικά επίπεδα. Πρόσφατα ανακοινώθηκε και η παρατήρηση διαξονικής νηματικής φάσης σε μπανάνα-ΥΚ (που

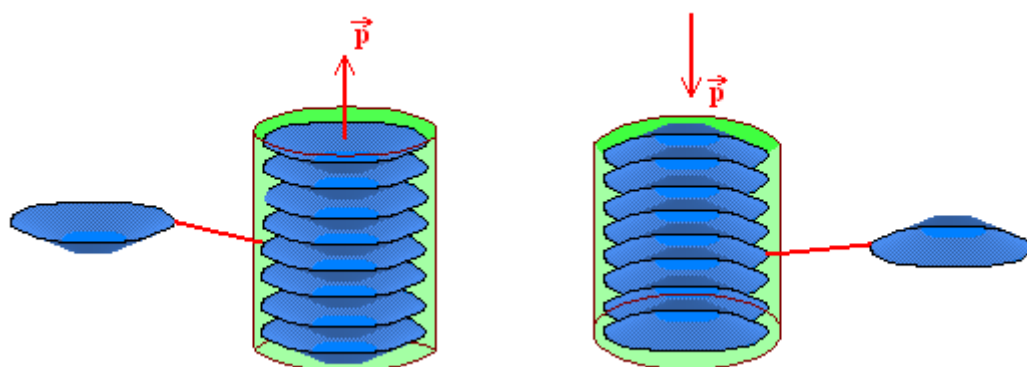
αποτελεί και την πρώτη πειραματική παρατήρηση τέτοιας φάσης σε θερμοτροπικό ΥΚ).



Σχήμα 15: Μοριακή τάξη και αυθόρμητη πόλωση στους ΥΚ τύπου μπανάνας.

Διαδοχικές στοιβάδες της *SmA* φάσης που παράγεται από μόρια που έχουν σχήμα συμμετρικής μπανάνας. Το διάνυσμα της αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης \mathbf{P} κάθε στοιβάδας είναι παράλληλο στο σημητικό επίπεδο.

Οι πυραμιδικοί ΥΚ (*pyramidal LCs*) παράγονται από μόρια των οποίων η δομή μοιάζει με πυραμίδα (ή βαθύ πιάτο, *bowl*, απ' όπου και προέρχεται η ονομασία *bowl*ic, που χρησιμοποιείται εναλλακτικά για τους πυραμιδικούς ΥΚ). Οι πυραμιδικοί ΥΚ συνήθως σχηματίζουν κιονικές φάσεις στις οποίες οι στήλες είναι δυνατό να παρουσιάσουν αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση κατά μήκος του κιονικού άξονα (σχήμα 16).

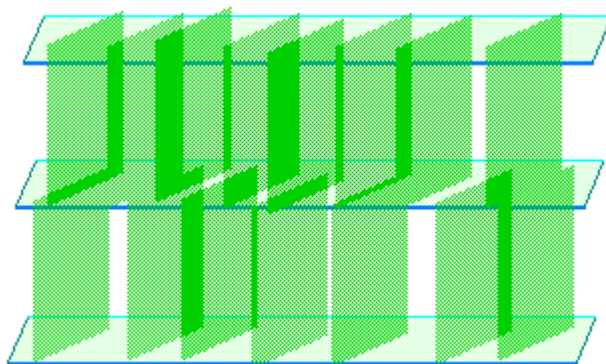


Σχήμα 16: Μοριακή τάξη και αυθόρμητη πόλωση στους πυραμιδικούς ΥΚ τύπου.

Διαδοχικές στήλες κιονικής φάσης που παράγεται από μόρια που έχουν σχήμα συμμετρικού bowl. Το διάνυσμα της αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης \mathbf{P} κάθε στήλης είναι παράλληλο στον άξονά της.

Οι σανιδικοί ΥΚ (*sanidic LCs*) παράγονται από μόρια των οποίων η δομή μοιάζει με σανίδα, δηλαδή η μια μοριακή διάσταση είναι πολύ μεγαλύτερη από τις άλλες δύο, οι οποίες όμως διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Πρόκειται συνήθως για σχετικά

μεγάλα μόρια που σχηματίζουν νηματικές ή σμηκτικές φάσεις με δυνατότητα διαξονικής τάξης των μορίων (σχήμα 17).



Σχήμα 17: Διαξονική μοριακή τάξη στους σανιδικούς ΥΚ.

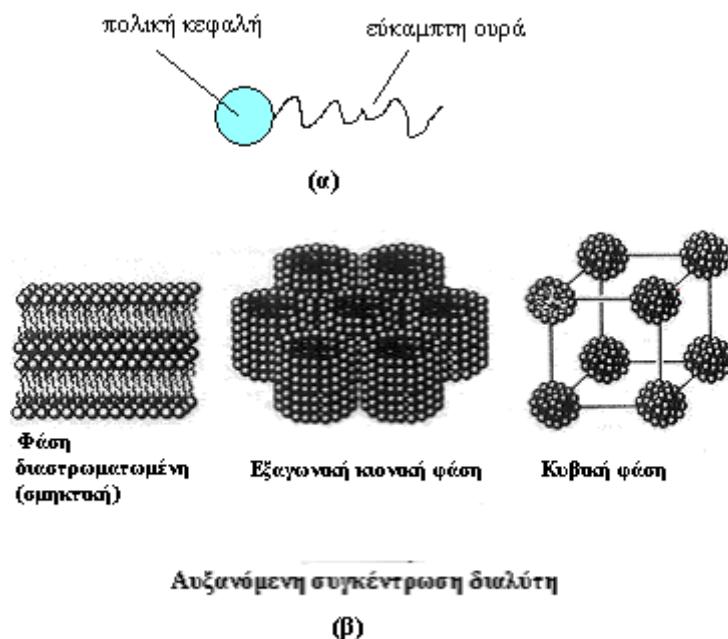
Διαδοχικές στοιβάδες της *SmA* φάσης που παράγεται από σανιδόμορφα μόρια.

2.7 Λυοτροπικοί ΥΚ

Οι λυοτροπικοί ΥΚ (*lyotropic LCs*) οφείλουν την ονομασία τους στο ότι δημιουργούνται από ανάμειξη δύο ή περισσότερων, διαφόρων μεταξύ τους, συστατικών, εκ των οποίων κανένα δεν είναι μόνο του υγροκρυσταλλικό. Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες λυοτροπικών ΥΚ:

α) διαλύματα ανισότροπων κολοειδών σωματιδίων ή μακρομορίων των οποίων η δομή παρουσιάζει ισχυρή κατευθυντικότητα (π.χ. άκαμπτες ή ημι-άκαμπτες πολυμερικές ράβδοι). Εδώ ο ρόλος του διαλύτη είναι να δημιουργήσει την κατάλληλη αραιώση ώστε να εμφανιστεί η ρευστότητα, ενώ η τάξη στη διεύθυνση εξασφαλίζεται από την κατευθυντικότητα της μακρομοριακής δομής.

β) Διαλύματα μη υγροκρυσταλλικών μορίων τα οποία αυτοδομούνται σε υπερμοριακά σύνολα μέσω των οποίων αυτό-οργανώνονται σε υγροκρυσταλλικές φάσεις. Παράγονται συνήθως από τη διάλυση αμφιφιλικών μορίων σε κατάλληλο διαλύτη. Μεταβάλλοντας τις σχετικές συγκεντρώσεις των συστατικών του, το διάλυμα διέρχεται από διάφορες υγροκρυσταλλικές φάσεις (σχήμα 18) οι οποίες από άποψη συμμετρίας και τάξης-αταξίας είναι ανάλογες με αυτές που περιγράψαμε για τις θερμοτροπικές φάσεις, νηματική, σμηκτική, κιονική. Οι οντότητες όμως που ακολουθούν αυτήν την τάξη μπορεί να είναι είτε τα ίδια τα μόρια είτε κάποιες υπερμοριακές μονάδες (μυκήλια) που προκύπτουν με αυτοδόμηση των μορίων. Έτσι π.χ. έχουμε την σμηκτική φάση (σχήμα 18β), στην οποία τα μόρια σχηματίζουν τις στοιβάδες ενώ ο μηχανισμός σχηματισμού της κιονικής φάσης περιλαμβάνει δύο στάδια: τον σχηματισμό (αυτό-δόμηση) υπερμοριακών «σωλήνων» και την αυτό-οργάνωση των σωλήνων αυτών σε κιονική φάση. Ο μηχανισμός της εξάρτησης της μοριακής αυτό-οργάνωσης από τη συγκέντρωση οδηγείται από την τάση των υδρόφοβων μονάδων των αμφιφιλικών μορίων να ελαχιστοποιούν την διεπιφάνεια που σχηματίζουν με τον διαλύτη και, αντίστοιχα, των υδρόφιλων να την μεγιστοποιούν.



Σχήμα 18: Μοριακή τάξη και αυτοδομούμενες υπερμοριακές δομές στους λυοτροπικούς ΥΚ.

(α) Αμφιφιλική μοριακή δομή.

(β) Διαδοχικές λυοτροπικές φάσεις (σημηκτική, εξάγωνική κιονική, κυβική) που παρουσιάζει το σύστημα καθώς αραιώνεται η συγκέντρωση των αμφιφιλικών μορίων στο διάλυμα.

Οι εφαρμογές των λυοτροπικών υγρών κρυστάλλων είναι πολλές, κυρίως στην βιομηχανία των λυπαντικών, των απορρυπαντικών και των τροφίμων. Οι λυοτροπικές μεσοφάσεις έχουν επίσης ιδιαίτερο βιομοριακό ενδιαφέρον σε σχέση με τα φαινόμενα υπερμοριακής αυτό-δόμησης και αυτό-οργάνωσης που εμφανίζονται.

Τέλος, υπάρχουν και οι λεγόμενοι **αμφιτροπικοί** ΥΚ, στους οποίους η επίτευξη της υγροκρυσταλλικής κατάστασης στο διάλυμα μπορεί να γίνει και με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και με την μεταβολή της συγκέντρωσης.

2.8 Υγροκρυσταλλικά πολυμερή.

Τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή (*ΥΚΠ*, *liquid crystalline polymers*, *LCPs*) είναι υλικά που έχουν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ΥΚ (συνδυασμός ρευστότητας με μοριακή τάξη), παρουσιάζουν τις αντίστοιχες φάσεις (νηματική, σημηκτικές, κιονικές) και επιπλέον έχουν την επαναληπτική μοριακή δομή των πολυμερών. Τα επαναλαμβανόμενα μοριακά τμήματα αντιστοιχούν συχνά σε μόρια που δίνουν υγροκρυσταλλική φάση και «ως μονομερή» (δηλαδή χωρίς να συνδεθούν σε πολυμερές). Σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. άκαμπτες πολυμερικές ράβδοι) η επαναλαμβανόμενη μονάδα δεν είναι απ’ εαυτής υγροκρυσταλλική αλλά ο τρόπος της επαναληπτικής σύνδεσης παράγει μακρομόρια με ισχυρή κατευθυντικότητα η οποία ευνοεί την υγροκρυσταλλική αυτο-οργάνωση του πολυμερούς. Σε αντιστοιχία με τους «μονομερικούς» ΥΚ που περιγράψαμε έως τώρα, οι πολυμερικοί ΥΚ μπορεί να είναι θερμοτροπικοί ή λυοτροπικοί.

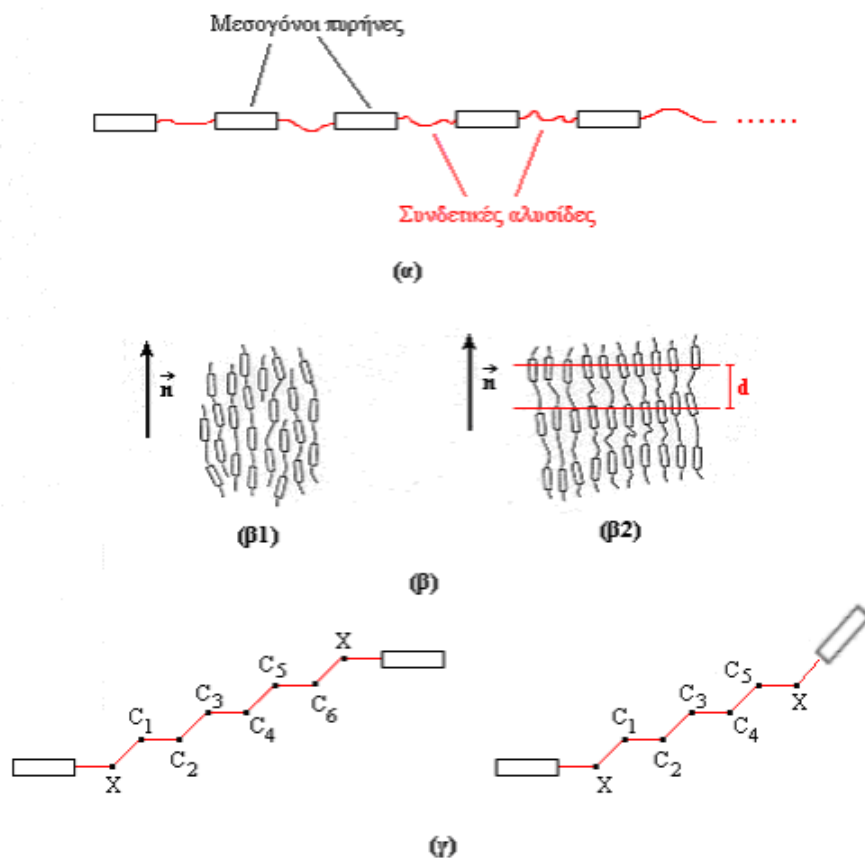
Τα ΥΚΠ που παράγονται από τον πολυμερισμό^{***} υγροκρυσταλλικών μονομερών (ΥΚΜ, δηλαδή μορίων σαν τα ραβδόμορφα, δισκόμορφα, τοξοειδή κλπ, μόρια τα οποία δίνουν τους μονομερικούς ΥΚ) διαφέρουν ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των ΥΚΜ στην επαναλαμβανόμενη δομή. Διακρίνουμε δύο βασικούς τύπους ΥΚΠ:

(α) ΥΚΠ κύριας αλυσίδας (*main chain LCps*), όπου τα ΥΚΜ είναι συνδεδεμένα σε γραμμική αλληλουχία (σχήμα 19 α) κατά μήκος της διεύθυνσης ανάπτυξης της πολυμερικής («κύριας») αλυσίδας. Η ευκαμψία της κύριας αλυσίδας καθορίζεται από το μήκος των εύκαμπτων υδρογονανθρακικών τμημάτων (συνδετικές αλυσίδες, *spacers*) ενώ η σχετική παραλληλία μεταξύ διαδοχικών μεσογόνων πυρήνων επηρεάζεται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που περιέχει η συνδετική αλυσίδα, και ειδικότερα από το αν ο αριθμός αυτός είναι άρτιος ή περιττός. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί συγκρίνοντας τη σχετική διευθέτηση των μεσογόνων τμημάτων στα άκρα αλκυλικής αλυσίδας όταν αυτή έχει άρτιο ή περιττό αριθμό ανθράκων (σχήμα 19 γ). Η εξάρτηση της τοπικής συγγραμμικότητας διαδοχικών μεσογόνων πυρήνων από το αριθμό ανθράκων της συνδετικής αλυσίδας συνοδεύεται συχνά από έντονες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας μετάβασης ισότροπης-ΥΚ φάσης όταν μεταβάλλεται κατά μία μονάδα ο αριθμός αυτός (σχήμα 19 δ).

Ο υψηλός βαθμός παραλληλίας μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων που επιτυγχάνεται στα ΥΚΠ κύριας αλυσίδας βρίσκει βιομηχανική εφαρμογή στην κατασκευή ισχυρών ινών αφού η εξώθηση (*extrusion*) των ινών αυτών όταν βρίσκονται στην υγροκρυσταλλική κατάσταση τους προσδίδει σημαντικά βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις ίνες που παράγονται στην άμορφη κατάσταση.

(β) ΥΚΠ πλευρικής υποκατάστασης (*side chain LCPs*), όπου τα ΥΚΜ είναι πλευρικά συνδεδεμένα στην πολυμερική αλυσίδα με την βοήθεια συνδετικών αλυσίδων (σχήμα 20 α). Η συνολική ευκαμψία του πολυμερούς, και συνεπώς η ρευστότητα, καθώς και η ελευθερία σχετικών κινήσεων των γειτονικών μεσογόνων ομάδων, ρυθμίζονται αφ' ενός από το μήκος και την ευκαμψία της συνδετικής αλυσίδας και αφ' ετέρου από το μήκος και την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας που μεσολαβεί μεταξύ διαδοχικών σημείων υποκατάστασης («μήκος υποκατάστασης»).

^{***} Όταν τα μόρια αποτελούνται από μικρό αριθμό (2,3,4,...) επαναλήψεων της υγροκρυσταλλικής μοριακής μονάδας, χρησιμοποιείται ο όρος «υγροκρυσταλλικά oligομερή» (διμερή, τριμερή, τετραμερή,...).



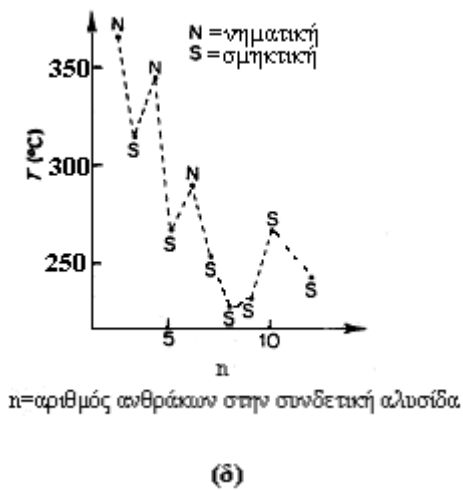
Σχήμα 19: ΥΚΠ κύριας αλυσίδας.

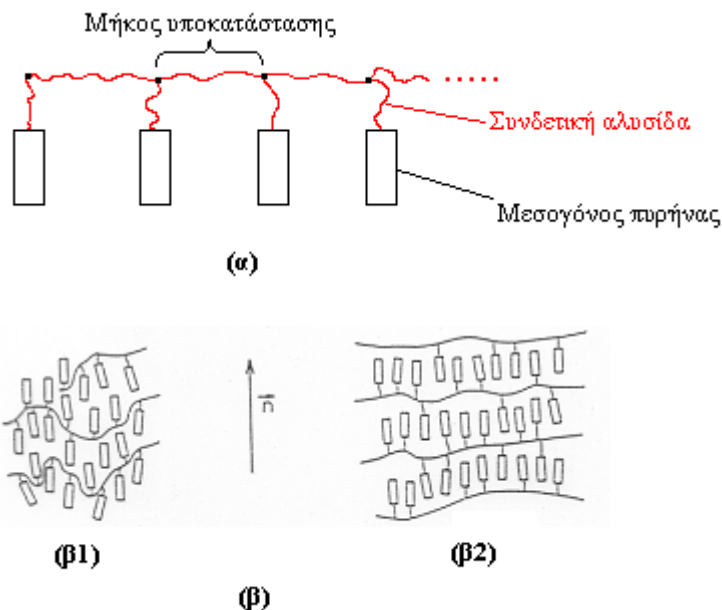
(α) Δομή της πολυμερικής αλυσίδας

(β) Μοριακή οργάνωση στη νηματική και στη σμηκτική φάση.

(γ) Συνδετική αλυσίδα με άρτιο και με περιττό αριθμό ανθράκων στην *all-trans* διαμόρφωση. Στην πρώτη περίπτωση ευνοείται η παράλληλη διάταξη των μεσογόνων πυρήνων ενώ στη δεύτερη ευνοείται η διάταξή τους υπό (σχετικά μεγάλη) γωνία.

(δ) Εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης ισότροπου-ΥΚ από τον αριθμό ατόμων άνθρακα που περιέχει η συνδετική αλυσίδα για σειρά ΥΚΠολυεστέρων, τα μέλη της οποίας έχουν τον ίδιο μεσογόνο πυρήνα και διαφέρουν στο μήκος (εκφρασμένο σε αριθμό ατόμων άνθρακα) της συνδετικής αλυσίδας [8].





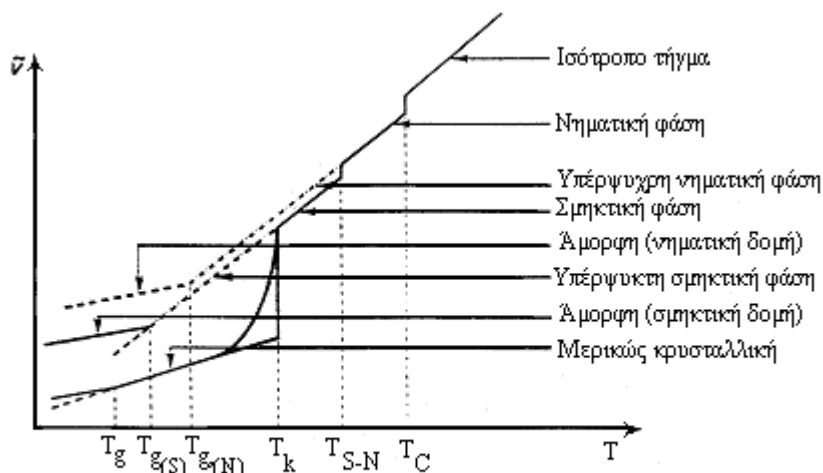
Σχήμα 20: YKP πλευρικής υποκατάστασης.

(α) Δομή της πολυμερικής αλυσίδας

(β) Μοριακή οργάνωση στη νηματική και στη σμηκτική φάση.

Στους δύο βασικούς αυτούς τύπους YKP υπάρχουν πολλές παραλλαγές και συνδυασμοί. Έτσι, συνδέοντας, π.χ., διαφορετικά είδη YKM στην ίδια πολυμερική αλυσίδα, ή εισάγοντας συνδετικές αλυσίδες με διαφορετικά μήκη στην ίδια πολυμερική αλυσίδα ή συνδυάζοντας σύνδεση κύριας αλυσίδας με πλευρική υποκατάσταση κλπ έχει παραχθεί μεγάλη ποικιλία YKP κατά την τελευταία εικοσαετία και έχουν διευρυνθεί σημαντικά (σε σχέση με τους απλούς, μη πολυμερικούς, YK) οι δυνατότητες ρύθμισης των ιδιοτήτων τους μέσω σχεδιασμού της μοριακής δομής.

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά των YKP διαφέρει από εκείνη των απλών (μονομερικών) YK κατά το ότι τα YKP παρουσιάζουν τις γνωστές υαλώδεις μεταβάσεις των πολυμερών. Στο σημείο αυτό όμως υπάρχουν και διαφορές μεταξύ των YKP και των απλών (μη υγροκρυσταλλικών) πολυμερών: τα YKP παρουσιάζουν, εκτός από την φάση του ισότροπου ρευστού, και μία ή περισσότερες (ρευστές) υγροκρυσταλλικές φάσεις και έτσι είναι δυνατό να παρατηρηθούν περισσότερες της μίας υαλώδεις μεταβάσεις (Σχήμα 21) στο ίδιο YKP, σε διαφορετικές θερμοκρασίες T_g , $T_{g(S)}$, $T_{g(N)}$. Ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι οι μεταβάσεις αυτές, προκαλούμενες από ταχεία ψύξη υγροκρυσταλλικής φάσης, οδηγούν σε ανισότροπα πολυμερικά γυαλιά. Επίσης είναι σχετικά εύκολη στα YKP η επίτευξη «υπέρψυξης» των υγροκρυσταλλικών φάσεων σε σημαντικό θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 21: Μετατροπές φάσης στα ΥΚΠ [8].

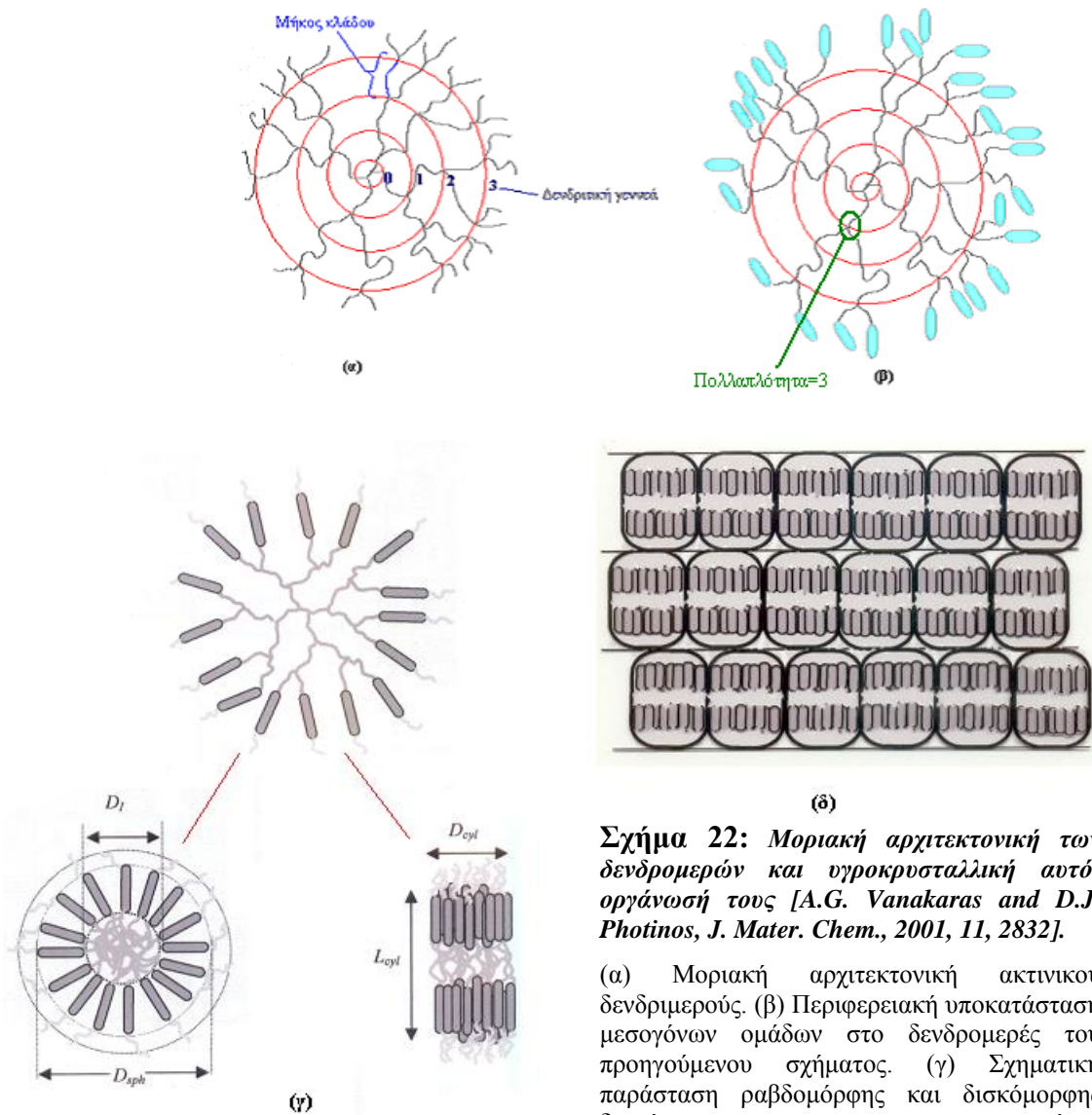
Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα θερμοκρασιακής εξάρτησης του όγκου ΥΚΠ στο οποίο σημειώνονται οι θερμοκρασίες μετάβασης από την ισότροπη φάση στη νηματική (T_c), και από αυτήν στη σμηκτική (T_{S-N}), η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_k) και οι θερμοκρασίες των αντίστοιχων υαλωδών μεταβάσεων ($T_{g(N)}$, $T_{g(S)}$, T_g) καθώς και τα θερμοκρασιακά εύρη των υπέρψυκτων καταστάσεων που μεσολαβούν.

Εισάγοντας στη υγροκρυσταλλική κατάσταση δεσμούς διασταύρωσης (*cross linking*) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων λαμβάνονται τα **υγροκρυσταλλικά δίκτυα** (*LC networks*), τα οποία συνδυάζουν τις ιδιότητες των πολυμερικών δικτύων με την ενδογενή ανισοτροπία των ΥΚ. Ανάλογα με την το είδος και την έκταση της διασταύρωσης, τα υγροκρυσταλλικά δίκτυα παρουσιάζουν μηχανικές, οπτικές και ηλεκτρο-μηχανικές ιδιότητες που τα καθιστούν χρήσιμα π.χ. ως μήτρες για τον εγκλεισμό ελεύθερων ΥΚΜ σε ηλεκτροοπτικές εφαρμογές που απαιτείται μηχανική σταθεροποίηση, ως «υγροκρυσταλλικά ελαστομερή» για την κατασκευή τεχνητών μυών κλπ.

Τα ΥΚΠ, όπως και όλα τα πολυμερή, παρουσιάζουν διασπορά των μοριακών βαρών και οι ιδιότητες τους γενικά εξαρτώνται από το μέσο μοριακό βάρος (βαθμό πολυμερισμού) και από το εύρος της πολυδιασποράς. Οι παράγοντες αυτοί, με την σειρά τους, εξαρτώνται από τον τρόπο παραγωγής του ΥΚΠ. Αυτό είναι σε ορισμένες περιπτώσεις ένα μειονέκτημα των ΥΚΠ, έναντι των απλών ΥΚ, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μαζί με τα συγκριτικά πλεονεκτήματά τους (μηχανικές ιδιότητες, χημική ευστάθεια, εύρος επιλογών για την ρύθμιση των φυσικών ιδιοτήτων τους).

Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον για τα λεγόμενα **υγροκρυσταλλικά δένδρομερή** (*ΥΚΔ, liquid drystalline dendrimers*). Τα δένδρομερή είναι μεγαλομοριακά συστήματα με μοριακή αρχιτεκτονική επαναλαμβανομένων διακλαδώσεων (σχήμα 22(α)). Οι παράμετροι της αρχιτεκτονικής αυτής, η οποίες και επιδέχονται ελεγχόμενη ρύθμιση κατά την χημική σύνθεση, είναι: η πολλαπλότητα των διακλαδώσεων (αριθμός των κλάδων που συνδέονται σ' έναν κόμβο), το μήκος των κλάδων και η δενδριτική γενεά. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών, επιτρέπει την παραγωγή δένδρομερών υλικών με αυστηρά καθορισμένο μοριακό βάρος

(καθορισμένη δενδριτική γενεά). Η υποκατάσταση μεσογόνων πυρήνων σε επιλεγμένα σημεία του δενδριτικού «σκελετού», π.χ. στην περιφέρειά του (σχήμα 22β), μπορεί να δώσει ΥΚΔ, δηλαδή δενδρομερή υλικά που παρουσιάζουν υγροκρυσταλλικότητα. Τα ΥΚΔ παρουσιάζουν τις βασικές φάσεις (νηματική, σμηκτικές, κιονικές) που παρατηρούνται και στους απλούς ΥΚ. Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις όμως των φάσεων αυτών (π.χ. το πάχος των σμηκτικών στρωμάτων, η κιονική διάμετρος) μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερες λόγω του μοριακού μεγέθους των ΥΚΔ (~10 nm). Επιπλέον, η δυνατότητα συνύπαρξης ραβδόμορφων και δισκίομορφων διαμορφώσεων στο ίδιο δενδρομερές (σχήμα 22 γ) οδηγεί υπό ορισμένες συνθήκες και σε μετατροπές μεταξύ σμηκτικής και κιονικής φάσης. Τα ΥΚΔ συνδυάζουν, για κάποιες εφαρμογές, ορισμένα από τα πλεονεκτήματα των ΥΚΠ (π.χ. διευρυμένη δυνατότητα ρύθμισης δομικών παραμέτρων, χημική ευστάθεια) χωρίς να έχουν το μειονέκτημα της πολυδιασποράς και διατηρώντας επιπλέον κάποια πλεονεκτήματα των απλών ΥΚ (π.χ. χαμηλό ιξώδες, που μπορεί και να παρουσιάσει ελάττωση αυξάνοντας το μοριακό βάρος, ταχύτερη απόκριση σε εξωτερικά πεδία).



Σχήμα 22: Μοριακή αρχιτεκτονική των δενδρομερών και υγροκρυσταλλική αντοργάνωσή τους [A.G. Vanakaras and D.J. Photinos, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 2832].

(α) Μοριακή αρχιτεκτονική ακτινικού δενδρομερούς. (β) Περιφερειακή υποκατάσταση μεσογόνων ομάδων στο δενδρομερές του προηγούμενου σχήματος. (γ) Σχηματική παράσταση ραβδόμορφης και δισκίομορφης διαμόρφωσης του υποκατεστημένου δενδρομερούς. (δ) Μοριακή οργάνωση των

δενδρομερών στην σμηκτική φάση.

2.9 Ανακεφαλαιωτική ταξινόμηση των ΥΚ.

Όπως είδαμε στα προηγούμενα, η ταξινόμηση των υγρών κρυστάλλων βασίζεται στις ιδιότητες των φάσεων που σχηματίζουν αλλά και στις ιδιότητες των μορίων που τους απαρτίζουν. Συνοψίζοντας έχουμε τις εξής κατηγοριοποιήσεις :

- Ανάλογα με το είδος της μοριακής τάξης που παρουσιάζουν, οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε νηματικούς, σμηκτικούς (A, B, C, F, I) και κιονικούς (εξαγωνικοί, ορθογωνικοί, με ή χωρίς τάξη στις στήλες, επικλινείς ή όχι).
- Ανάλογα με την θερμοδυναμική παράμετρο (θερμοκρασία ή συγκέντρωση διαλύματος) που μεταβάλλεται για να επιτευχθεί η μετατροπή στην υγροκρυσταλλική κατάσταση, οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε θερμοτροπικούς, λυοτροπικούς και αμφιτροπικούς.
- Ανάλογα με την ασυμμετρία των μορίων που τους απαρτίζουν, οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε καλαμητικούς, δισκοτικούς, τύπου μπανάνας, πυραμιδικούς, σανιδικούς κλπ.
- Τέλος, ανάλογα με την ύπαρξη και το είδος χημικής σύνδεσης μεταξύ των μοριακών τμημάτων που δημιουργούν την υγροκρυσταλλική τάξη, γίνεται διάκριση σε μονομερικούς υγρούς κρυστάλλους (ή απλούς ΥΚ, ή και ΥΚ, χωρίς άλλο προσδιορισμό), ολιγομερικούς ΥΚ, πολυμερικούς (κύριας αλυσίδας, πλάγιας υποκατάστασης κλπ), δενδριτικούς κλπ.

Στην ονοματολογία των ΥΚ χρησιμοποιούνται συχνά συνδυασμοί όρων από τις παραπάνω κατηγοριοποιήσεις (π.χ. θερμοτροπικός δισκοτικός νηματικός ΥΚ, σμηκτικός A κύριας αλυσίδας πολυμερικός ΥΚ κλπ) όταν χρειάζεται να αποσαφηνιστεί το είδος του ΥΚ. Επίσης, για τον ίδιο λόγο, σε κάποιες περιπτώσεις διευκρινίζεται με την ονοματολογία αν πρόκειται για χειρόμορφη φάση, π.χ. χειρόμορφος νηματικός ΥΚ, χειρόμορφος σμηκτικός C ΥΚ τύπου μπανάνας κλπ.

Κεφάλαιο 3^ο

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τους ΥΚ από τα απλά υγρά είναι η μοριακή τάξη. Η ποσοτικοποίηση της τάξης αυτής επιτυγχάνεται με τις λεγόμενες **παραμέτρους τάξης** (*order parameters*). Στο κεφάλαιο αυτό ορίζονται και περιγράφονται οι παράμετροι τάξης που χαρακτηρίζουν τις υγροκρυσταλλικές φάσεις και ακολουθεί η περιγραφή των επιπτώσεων της ανισοτροπίας στις ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων.

3.1 Παράμετροι τάξης.

Όπως είδαμε στο 2.2.1, η μοριακή τάξη περιγράφεται από την συνάρτηση κατανομής $p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)$. Στη συνάρτηση αυτή εμπεριέχεται η πλήρης στατιστική περιγραφή της τάξης που εμφανίζουν τα μόρια σε οποιαδήποτε από τις υγροκρυσταλλικές φάσεις που είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Όμως δεν είναι γενικά δυνατό να μετρηθεί πειραματικά η συνάρτηση $p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)$. Στην καλύτερη περίπτωση μπορούμε να έχουμε έμμεσες πειραματικές μετρήσεις κάποιων χαρακτηριστικών της. Γνωρίζουμε, εξάλλου, ότι μια συνάρτηση κατανομής μπορεί να αναπαραχθεί αν έχουμε τις ροπές της. Οι ροπές της $p^1(\vec{\mathbf{R}}, \omega)$ ονομάζονται γενικά παράμετροι τάξης (ΠΤ). Φυσικά, δεν είναι όλες οι ροπές μετρήσιμες πειραματικά, ούτε όμως είναι και όλες οι ροπές μιας κατανομής εξίσου σημαντικές για την ποσοτική αναπαραγωγή της. Παρακάτω θα ορίσουμε και θα εξετάσουμε λεπτομερέστερα τις κυριότερες από αυτές τις ροπές-παραμέτρους τάξης για τους νηματικούς, τους σμηκτικούς και τους κιονικούς ΥΚ.

3.1.1 Παράμετροι τάξης της νηματικής φάσης.

Σύμφωνα με την εξ.(6), η συνάρτηση κατανομής στη μονοαξονική νηματική φάση, όταν τα μόρια είναι συμμετρικά περί τον μοριακό άξονα z , εξαρτάται μόνο από τη γωνία θ . Η γωνιακή συνάρτηση κατανομής $f(\theta)$, ως συνεχής και πεπερασμένη συνάρτηση, μπορεί γενικά να αναπτυχθεί σε σειρά πολυωνύμων του Legendre, $P_l(\cos\theta)$, ως εξής

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{2}\right) c_l P_l(\cos\theta) \quad . \quad (20)$$

Οι συντελεστές c_l της σειράς είναι ουσιαστικά οι ροπές της κατανομής $f(\theta)$. Αυτό γίνεται αμέσως φανερό αν χρησιμοποιήσουμε την ορθοκανονικότητα των πολυωνύμων Legendre,

$$\int_{-1}^1 P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) d(\cos\theta) = \frac{2}{2l+1} \delta_{l,l'} \quad (21)$$

και τον συμβολισμό

$$\langle P_l \rangle \equiv \int_{-1}^1 P_l(\cos\theta) f(\theta) d(\cos\theta) \quad , \quad (22)$$

για τις μέσες τιμές που λαμβάνονται με την κατανομή $f(\theta)$, οπότε, πολλαπλασιάζοντας εκατέρωθεν με $P_l(\cos\theta)$ την εξίσωση (20) και ολοκληρώνοντας έχουμε:

$$c_l = \langle P_l \rangle \quad (23)$$

Οι συντελεστές αυτοί συνεπώς, που σύμφωνα με την εξίσωση (23) είναι οι ροπές της κατανομής $f(\theta)$, είναι οι παράμετροι τάξης για την νηματική φάση που εξετάζουμε (μονοαξονική, συμμετρικά περί τον z μόνια). Εξετάζοντας χωριστά το καθένα από τους συντελεστές αυτούς με αύξουσα σειρά του πολυωνυμικού βαθμού l , παρατηρούμε τα εξής:

Ο συντελεστής μηδενικού βαθμού, c_0 είναι πάντοτε ίσος με την μονάδα (ακόμα και στην ισότροπη φάση) και συνεπώς δεν μας δίνει καμία πληροφορία για την $f(\theta)$, περά του ότι η συνάρτηση αυτή είναι νορμαλισμένη στη μονάδα (όπως πρέπει να είναι).

Ο συντελεστής πρώτου βαθμού, $c_1 = \langle P_1 \rangle = \langle \cos\theta \rangle$ είναι μη μηδενικός μόνο αν η φάση είναι πολική. Όπως έχουμε προαναφέρει όμως, η νηματική φάση είναι απολική. Αυτό σημαίνει ότι τόσο ο συντελεστής αυτός, όσο και όλοι οι συντελεστές περιττού βαθμού l θα είναι μηδενικοί. Αυτό είναι εξ' άλλου αναμενόμενο και από το ότι, λόγω της απολικότητας της φάσης, η γωνιακή συνάρτηση κατανομής είναι άρτια συνάρτηση του $\cos\theta$ ($f(\cos\theta) = f(-\cos\theta)$, βλέπε σχήμα 5) και συνεπώς το ανάπτυγμα της σε πολώνυμα του Legendre (εξίσωση 20) δεν μπορεί να περιλαμβάνει όρους περιττού βαθμού.

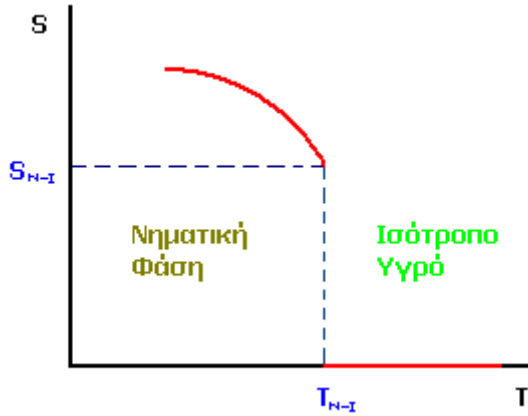
Ο συντελεστής δεύτερου βαθμού

$$c_2 = \langle P_2 \rangle = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \rangle \quad (24)$$

είναι ο πρώτος μη μηδενικός και μη τετριμμένος της σειράς. Ονομάζεται **κύρια παράμετρος τάξης** της νηματικής φάσης, συνήθως συμβολίζεται με S , και είναι το βασικό μέτρο αποτίμησης της ανισοτροπίας των φυσικών ιδιοτήτων στην νηματική φάση. Η καταλληλότητα της $S = \langle P_2 \rangle$ για την περιγραφή της μοριακής τάξης στην νηματική φάση γίνεται φανερή αν εξετάσουμε την συμπεριφορά της σε δύο ακραίες καταστάσεις μοριακής αυτοοργάνωσης:

Σε κατάσταση απόλυτης τάξης στις διευθύνσεις των μορίων (όλα τα μόρια παράλληλα στον κατευθυντή, δηλαδή $\theta=0$ ή $\theta=\pi$ για οποιοδήποτε μόριο) θα έχουμε $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ και συνεπώς $S=1$. Αντίθετα, σε κατάσταση πλήρους αταξίας των μοριακών διευθύνσεων (ισότροπο υγρό) θα ισχύει $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ οπότε $S=0$.

Σε καταστάσεις ενδιάμεσης τάξης η S παίρνει ενδιάμεσες τιμές μεταξύ 0 και 1. Οι τιμές της S για τους κοινούς θερμοτροπικούς καλαμιτικούς νηματικούς ΥΚ κυμαίνονται τυπικά στο διάστημα $S \sim 0.4-0.7$ και παρουσιάζουν συνεχή αύξηση, που υποδηλώνει την ενίσχυση του μοριακού προσανατολισμού, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία (σχήμα 23).



Σχήμα 23: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της κύριας παραμέτρου τάξης S στη νηματική φάση. Τυπική μεταβολή της S με τη θερμοκρασία T για θερμοτροπικό καλαμιτικό νηματικούς ΥΚ. Σημειώνεται η θερμοκρασία μετάβασης ισότροπου-νηματικού T_{N-I} και η αντίστοιχη τιμή S_{N-I} της παραμέτρου τάξης.

*Οι συντελεστές $c_4 = \langle P_4 \rangle$, $c_6 = \langle P_6 \rangle$, ... ονομάζονται και ΠΤ ανώτερου τανυστικού (ή πολωνυμικού) βαθμού l . Χρειάζονται αν πρόκειται να αναπαραχθούν οι λεπτομέρειες της γωνιακής κατανομής $f(\theta)$. Οι αριθμητικές τιμές τους για τους συνήθεις νηματικούς ΥΚ είναι μικρότερες της S και φθίνουν αρκετά γρήγορα καθώς αυξάνει ο βαθμός τους l . Από την ιδιότητα $P_l(x = \pm 1) = 1$ των πολωνύμων Legendre άρτιου βαθμού l συμπεραίνουμε ότι οι τιμές και αυτών των ΠΤ σε κατάσταση απόλυτης τάξης στις διευθύνσεις των μορίων είναι ίσες με τη μονάδα.

Τα παραπάνω ισχύουν αυστηρά μόνο στην περίπτωση συμμετρικών εκ περιστροφής μορίων. Στην πραγματικότητα τα υγροκρυσταλλικά μόρια αποκλίνουν από αυτή τη συμμετρία. Για τις περιπτώσεις που η απόκλιση αυτή είναι μεγάλη χρειάζεται να γενικεύσουμε τον ορισμό της παραμέτρου τάξης S ώστε να περιλαμβάνει και μη συμμετρικά μόρια. Θεωρούμε το μόριο και τα συστήματα αξόνων (μοριακό x, y, z και μακροσκοπικό X, Y, Z) του σχήματος 4. Ο κατευθυντής λαμβάνεται παράλληλος στον Z άξονα της φάσης και ο μοριακός άξονάς z σχηματίζει γωνία θ με αυτόν, οπότε έχουμε $\cos \theta = \mathbf{Z} \cdot \mathbf{z}$. Η κύρια παράμετρος τάξης παίρνει τώρα την εξής μορφή:

$$S \equiv S^{zz} = \left\langle \frac{3}{2} (\mathbf{z} \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{z} \cdot \mathbf{Z}) - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (25)$$

Ομοίως, για τους μοριακούς άξονες x και y , προβαλλόμενους στον μακροσκοπικό Z (κατευθυντή) μπορούμε να ορίσουμε τις παραμέτρους τάξης

$$S^{xx} = \left\langle \frac{3}{2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{x} \cdot \mathbf{Z}) - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (26)$$

$$S^{yy} = \left\langle \frac{3}{2} (\mathbf{y} \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{Z}) - \frac{1}{2} \right\rangle$$

Οι παραπάνω παράμετροι γενικά διαφέρουν μεταξύ τους (αφού στο ασύμμετρο μόριο οι μοριακοί άξονες x και y δεν είναι πλέον ισοδύναμοι). Παραμένουν επίσης αμετάβλητες στην αντιστροφή του κατευθυντή $\mathbf{Z} \Leftrightarrow -\mathbf{Z}$, και συνεπώς είναι κατάλληλες, όπως και η S^{zz} , για την περιγραφή της τάξης των μοριακών διευθύνσεων στην απολική νηματική φάση. Την ίδια ιδιότητα έχουν και οι παράμετροι τάξης που σχηματίζονται συνδυάζοντας τις προβολές διαφορετικών μοριακών αξόνων, π.χ. του x και του y , στον Z , ώστε να έχει νόημα να ορίσουμε την ποσότητα

$$S^{xy} = \left\langle \frac{3}{2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{Z}) \right\rangle, \quad (27)$$

και ανάλογα για τους άλλους συνδυασμούς ζευγών των μοριακών αξόνων.

Γενικεύοντας μπορούμε να ορίσουμε τον *τανυστή τάξης* S^{ab} :

$$S^{ab} = \left\langle \frac{3}{2}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{Z}) - \frac{1}{2} \cdot \delta_{ab} \right\rangle, \quad (28)$$

Όπου τα a, b παριστάνουν οποιοδήποτε μοριακό άξονα ($a, b = x, y, z$) και δ_{ab} είναι το δέλτα του *Kronecker*:

$$\delta_{ab} = \begin{cases} 0 & \text{για } a \neq b \\ 1 & \text{για } a = b \end{cases}. \quad (29)$$

Η παρουσία της δ_{ab} είναι απαραίτητη έτσι ώστε η κάθε συνιστώσα S^{ab} να λαμβάνει τις κατάλληλες ακραίες τιμές ($S^{ab} = 1$ για πλήρη τάξη και $S^{ab} = 0$ για πλήρη αταξία των μορίων).

Ο τανυστής τάξης S^{ab} έχει εννέα συνιστώσες, δηλαδή με μορφή πίνακα γράφεται ως εξής:

$$S^{ab} = \begin{bmatrix} S^{xx} & S^{xy} & S^{xz} \\ S^{yx} & S^{yy} & S^{yz} \\ S^{zx} & S^{zy} & S^{zz} \end{bmatrix} \quad (30)$$

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα βλέπουμε πως

(α) Το ίχνος του μηδενίζεται, είναι δηλαδή

$$S^{xx} + S^{yy} + S^{zz} = \frac{3}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{Z})^2 - \frac{1}{2} + \frac{3}{2}(\mathbf{y} \cdot \mathbf{Z})^2 - \frac{1}{2} + \frac{3}{2}(\mathbf{z} \cdot \mathbf{Z})^2 - \frac{1}{2} = 0 \quad (31)$$

και

(β) ο πίνακας είναι συμμετρικός, δηλαδή ισχύει:

$$S^{ab} = S^{ba} \quad (32)$$

Από την άλγεβρα πινάκων γνωρίζουμε πως όταν ένας συμμετρικός πίνακας πολλαπλασιαστεί με κατάλληλους πίνακες μπορεί να διαγωνοποιηθεί. Η διαγωνοποίηση στην περίπτωση μας ισοδυναμεί με κατάλληλο επαναπροσδιορισμό (στροφή) του συστήματος των μοριακών αξόνων x, y, z ώστε αυτοί να συμπίπτουν με τους κύριους μοριακούς άξονες $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$. Το σύστημα των κυρίων μοριακών αξόνων ορίζεται ως το σύστημα για το οποίο ο τανυστής τάξης αποκτά διαγώνια μορφή, δηλαδή

$$S^{\tilde{a}\tilde{b}} = \begin{bmatrix} S^{\tilde{x}\tilde{x}} & 0 & 0 \\ 0 & S^{\tilde{y}\tilde{y}} & 0 \\ 0 & 0 & S^{\tilde{z}\tilde{z}} \end{bmatrix} . \quad (33)$$

Ο κύριος μοριακός άξονας \tilde{Z} επιλέγεται να είναι εκείνος εκ των τριών κυρίων αξόνων που αντιστοιχεί στο διαγώνιο στοιχείο με την μεγαλύτερη τιμή, δηλαδή έτσι ώστε $S^{\tilde{z}\tilde{z}} > S^{\tilde{x}\tilde{x}}, S^{\tilde{y}\tilde{y}}$. Ο πίνακας της εξίσωσης (33) έχει μόνο τρία μη μηδενικά στοιχεία, τα οποία όμως δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους λόγω του μηδενικού ίχνους (εξίσωση 31). Υπάρχουν λοιπόν δύο μόνο ανεξάρτητοι συνδυασμοί των τριών στοιχείων. Μία εύχρηστη επιλογή των συνδυασμών αυτών μας δίνει την κύρια παράμετρο τάξης ως

$$S \equiv S^{\tilde{z}\tilde{z}} \quad , \quad (34)$$

και την παράμετρο μοριακής διαξονικότητας

$$\Delta \equiv (S^{\tilde{x}\tilde{x}} - S^{\tilde{y}\tilde{y}}) \quad . \quad (35)$$

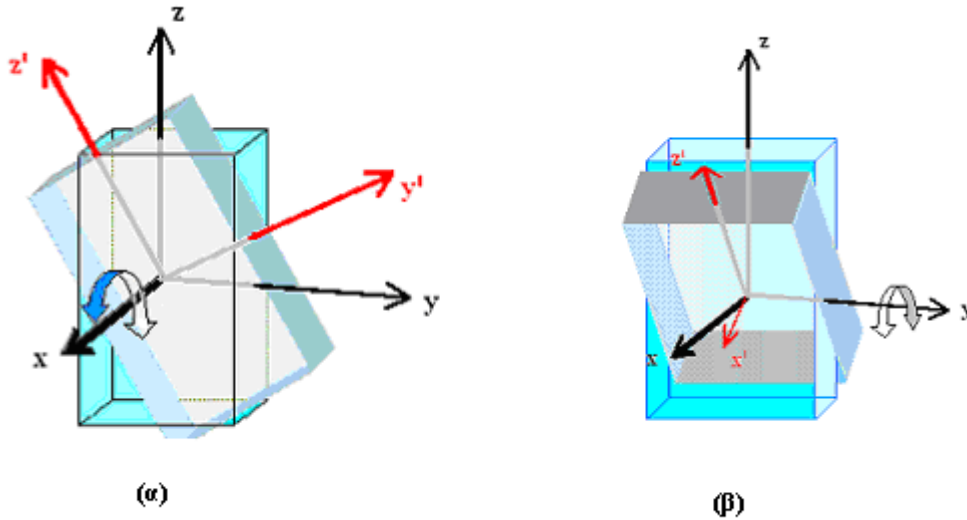
Με την επιλογή αυτή, το ένα διαγώνιο στοιχείο του τανυστή είναι η κύρια παράμετρος τάξης, ενώ εύκολα διαπιστώνεται ότι μπορούμε με την βοήθεια των εξισώσεων (31,34,35) να εκφράσουμε τα δύο άλλα διαγώνια στοιχεία ως εξής:

$$S^{\tilde{x}\tilde{x}} = \frac{1}{2}(\Delta - S) \quad . \quad (36)$$

και

$$S^{\tilde{y}\tilde{y}} = -\frac{1}{2}(\Delta + S) \quad (37)$$

Η φυσική σημασία της επιλογής των παραμέτρων τάξης S και Δ απορρέει άμεσα από τους ορισμούς (34),(35) και (28): Αν έχουμε π.χ. επιμήκη μόρια, η S μετρά τον βαθμό προσανατολισμού του επιμήκους μοριακού άξονα (δηλαδή του \tilde{Z}) παράλληλα προς τον κατευθυντή. Αν τώρα οι εγκάρσιες διευθύνσεις \tilde{X}, \tilde{Y} των μορίων δεν είναι ισοδύναμες (π.χ. το μόριο είναι αρκετά «λεπτότερο» στη μία διεύθυνση, σε σχήμα σανίδα) τότε το πρόσημο της Δ καθορίζεται από το αν οι αποκλίσεις του \tilde{Z} από τον κατευθυντή γίνονται κατά προτίμηση με περιστροφή του μορίου (σχήμα 24 α,β) περί τον \tilde{X} (οπότε ο \tilde{X} παραμένει περισσότερο κάθετος στον κατευθυντή απ' ότι ο \tilde{Y} , και συνεπώς $\Delta < 0$) ή με περιστροφή περί τον \tilde{Y} (οπότε αυτός θα παραμένει περισσότερο κάθετος στον κατευθυντή και άρα $\Delta > 0$). Η απόλυτη τιμή της Δ δίνει το μέτρο της προτίμησης της μίας από τις περιστροφές έναντι της άλλης, η οποία προτίμηση είναι αποτέλεσμα της εγκάρσιας μοριακής ασυμμετρίας (που συχνά αναφέρεται και ως μοριακή διαξονικότητα). Προφανώς, σε κατάσταση πλήρους τάξης ($S=1$, δηλαδή απόλυτης ευθυγράμμισης του \tilde{Z} με τον κατευθυντή) δεν μπορούν να γίνουν στροφές περί τους εγκάρσιους άξονες (ο \tilde{X} και ο \tilde{Y} παραμένουν εντελώς κάθετοι στον κατευθυντή) και συνεπώς $\Delta=0$. Είναι επίσης προφανές ότι αν οι εγκάρσιες μοριακές διευθύνσεις είναι ισοδύναμες (δηλαδή ο μοριακός άξονας \tilde{Z} είναι άξονας συμμετρίας) δεν υπάρχει προτίμηση στροφής περί κάποια εγκάρσια διεύθυνση και τότε $\Delta=0$, οπότε επανερχόμαστε στην περίπτωση των συμμετρικών μορίων για την οποία έχουμε μόνο μία (μη μηδενική) παράμετρο τάξης, την S .



Σχήμα 24: Απόκλιση του άξονα \tilde{z} μετά από περιστροφές του μορίου γύρω από τους άξονες \tilde{x} και \tilde{y} .

3.1.2 Παράμετροι τάξης της σημηκτικής A φάσης.

Όπως αναφέρθηκε στη 2.3.1, η κοινή *SmA* φάση είναι μονοαξονική και απολική φάση. Συνεπώς η τάξη στις **μοριακές διευθύνσεις** περιγράφεται από τις ίδιες παραμέτρους τάξης (ΠΤ) που ορίσαμε για τους νηματικούς. Θα έχουμε λοιπόν και για τους *SmA* ΥΚ την κύρια παράμετρο S και την Δ , για τις οποίες ισχύουν όσα εκτέθηκαν προηγουμένως στην 3.1.1. Η *SmA* φάση όμως παρουσιάζει επιπλέον και μοριακή τάξη στις **θέσεις** των μορίων κατά μήκος του άξονα Z (κάθετος στις σημηκτικές στοιβάδες και παράλληλος στον κατευθυντή) και συνεπώς διαθέτει πρόσθετες ΠΤ που δεν υπάρχουν στην νηματική φάση. Αυτές οι ΠΤ είναι δύο ειδών: (α) ΠΤ «θέσης», που αφορούν την τάξη των μοριακών θέσεων, ανεξάρτητα από την ύπαρξη τάξης και ως προς τις μοριακές διευθύνσεις.

(β) «μεικτές» ΠΤ, που αφορούν το συσχετισμό μεταξύ της τάξης των μοριακών θέσεων και της τάξης των μοριακών διευθύνσεων.

Συνολικά λοιπόν έχουμε στους *SmA* ΥΚ τριών ειδών ΠΤ: διεύθυνσης (όπως και στους νηματικούς), θέσης και μεικτές.

Για να ορίσουμε τις ΠΤ θέσης βασιζόμαστε στην κατανομή $\rho(Z)$ των μοριακών θέσεων (εξίσωση 16 και 17) η οποία, ως περιοδική συνάρτηση με περιοδικότητα d , μπορεί να αναλυθεί σε σειρά Fourier:

$$\rho(Z) = (1/L_Z) \left[\rho_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos(2\pi n Z / d) \right]^{\dagger\dagger\dagger} \quad (38)$$

^{†††} Στο ανάπτυγμα αυτό έχουν παραληφθεί οι ημιτονικοί όροι με κατάλληλη επιλογή της αρχής των αξόνων. Πράγματι, διαλέγοντας το σημείο $Z=0$ να συμπίπτει με κάποιο σημείο όπου η

Λαμβάνοντας υπόψη ότι

$$\int_{L_z} \cos(2\pi nZ/d) dZ = N_z \int_0^d \cos(2\pi nZ/d) dZ = 0 \quad \alpha\nu \quad n \neq 0, \quad (41)$$

γίνεται προφανές από την τελική έκφραση της εξίσωσης (40) ότι σε περίπτωση πλήρους αταξίας των μοριακών θέσεων (ρ ανεξάρτητη του Z) όλοι οι συντελεστές, $\rho_1, \dots, \rho_2, \dots, \rho_n, \dots$, μηδενίζονται. Είναι λοιπόν, κατ' αρχήν, όλοι τους κατάλληλοι ως ΠΤ θέσης. Ο πρώτος όρος, ρ_1 , αντιστοιχεί στην περιοδικότητα των σημερινών στρωμάτων («θεμελιώδης αρμονική» της $\rho(Z)$) και είναι η κύρια ΠΤ θέσης της SmA φάσης. Με άλλα λόγια, για να υπάρχει περιοδικότητα στην $\rho(Z)$, με περίοδο d , θα πρέπει ο ρ_1 να είναι μη μηδενικός. Οι όροι ανώτερου βαθμού έχουν υποπολλαπλάσια περίοδο ($d/2, d/3, \dots, d/n, \dots$). Αντιστοιχούν δηλαδή στις «ανώτερες αρμονικές» της $\rho(Z)$ και περιγράφουν την απόκλιση της από μία απλή συνημιτονική διακύμανση

$\rho(Z)$ παρουσιάζει μέγιστο ή ελάχιστο (δηλαδή το $Z=0$ να βρίσκεται ακριβώς επάνω σε κάποιο σημερινό επίπεδο ή στο μέσο της απόστασης μεταξύ δύο σημερινών επιπέδων) θα έχουμε $\rho(Z)=\rho(-Z)$ και συνεπώς το ανάπτυγμα Fourier σ' αυτή τη περίπτωση έχει μόνο άρτιους (συνημίτονα) όρους. Η σταθερά L_z παριστάνει τη μακροσκοπική διάσταση της σημερινής φάσης κατά τη διεύθυνση Z και προφανώς είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του πάχους d των σημερινών στοιβάδων, $L_z = N_z d$, όπου N_z είναι ο συνολικός αριθμός των στοιβάδων. Το μήκος L_z έχει συμπεριληφθεί στην έκφραση του αναπτύγματος Fourier για να γίνουν πιο εύχρηστες οι εκφράσεις που συνδέουν τους συντελεστές ρ_n με το νορμαλισμό της $\rho(Z)$. Συγκεκριμένα, ολοκληρώνοντας τα δύο μέλη της εξίσωσης (38) κατ' όλη την έκταση της φάσης στη διεύθυνση Z και λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ολοκληρώματα όλων των όρων με $n \neq 0$ μηδενίζονται, έχουμε:

$$\int_{L_z} \rho(Z) dZ = (1/L_z) \int_{L_z} \rho_0 dZ = \rho_0 \quad \Rightarrow \quad \rho_0 = 1 \quad (39)$$

αφού, λόγω του νορμαλισμού της συνάρτησης κατανομής θα είναι $\int_{L_z} \rho(Z) dZ = 1$.

Βλέπουμε λοιπόν ότι ο μηδενικός όρος ρ_0 είναι απλά μια σταθερά που αντιστοιχεί στο μοναδιαίο νορμαλισμό της $\rho(Z)$ και δεν εξαρτάται από το αν υπάρχει ή δεν υπάρχει οποιαδήποτε τάξη στις μοριακές θέσεις κατά μήκος του Z . Δεν είναι συνεπώς μέτρο της τάξης και άρα δεν κάνει για ΠΤ.

Οι συντελεστές ανώτερου βαθμού, ρ_1, ρ_2 , προσδιορίζονται πλήρως όταν είναι γνωστή η $\rho(Z)$. Αυτό γίνεται φανερό αναστρέφοντας τη σειρά Fourier, με ολοκλήρωση της εξ. (38) αφού πολλαπλασιαστεί εκατέρωθεν με το συνημίτονο του επιθυμητού βαθμού:

$$\begin{aligned} \int_{L_z} \rho(Z) \cos(2\pi n'Z/d) dZ &= (1/L_z) \int_{L_z} \cos(2\pi n'Z/d) \left[\rho_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos(2\pi nZ/d) \right] dZ = \\ &= (1/L_z) 2 \int_{L_z} \rho_{n'} (\cos(2\pi n'Z/d))^2 dZ = 2\rho_{n'} (1/L_z) \int_{L_z} (1/2) dZ = \rho_{n'} \quad (40) \\ &\Rightarrow \rho_{n'} = \int_{L_z} \rho(Z) \cos(2\pi n'Z/d) dZ \equiv \langle \cos(2\pi n'Z/d) \rangle \end{aligned}$$

περιόδου d περί την τιμή $1/L_Z$. Συνοπτικά λοιπόν, ο ρ_l υποδηλώνει αν υπάρχει περιοδικότητα στην $\rho(Z)$ και οι όροι ανώτερης τάξης δίνουν τις λεπτομέρειες της περιοδικής κατανομής.

Ποιες όμως είναι οι τιμές των $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ όταν το σύστημα έχει την μέγιστη δυνατή τάξη; Για να βρεθούν οι τιμές αυτές θα πρέπει να καθοριστεί η κατανομή $\rho(Z)$ που αντιστοιχεί σε απόλυτο εντοπισμό των μορίων στα σημερινά επίπεδα (πλήρης τάξη θέσεων) και στη συνέχεια να ανατρέξουμε στην εξίσωση (40). Το αποτέλεσμα είναι^{†††} ότι σε πλήρη τάξη οι τιμές των $\rho_1, \rho_2 \dots \rho_n$ είναι όλες ίσες με τη μονάδα. Στις κοινές σημερινές φάσεις η τάξη μεγέθους της κύριας ΠΤ θέσης είναι $\rho_1 \sim 0.1$ και οι ανώτερου βαθμού ΠΤ θέσης είναι αρκετά μικρότερες ώστε να θεωρούνται αμελητέες.

Οι μεικτές ΠΤ της SmA φάσης ορίζονται ξεκινώντας από την πλήρη συνάρτηση κατανομής $p^1(\mathbf{R}, \omega)$ της εξ. (2). Αν υποθέσουμε ότι έχουμε απολική μονοαξονική SmA φάση αποτελούμενη από συμμετρικά περί τον z μόρια τότε η συνάρτηση αυτή θα εξαρτάται μόνο από τη γωνία θ (που σχηματίζει ο μοριακός z με τον μακροσκοπικό Z , που συμπίπτει με τον κατευθυντή) και από τη συντεταγμένη Z του μορίου. Μπορούμε δηλαδή να γράψουμε σ' αυτή τη περίπτωση

$$p^1(\mathbf{R}, \omega) = \left(\frac{L_Z}{V 4\pi^2} \right) \sigma(Z, \theta) \quad , \quad (42)$$

όπου για τη συνάρτηση κατανομής $\sigma(Z, \theta)$ ισχύει ο νορμαλισμός

$$\int_{L_Z} dZ \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sigma(Z, \theta) = 1 \quad (43)$$

και ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας στη δεξιά πλευρά της εξ(42) εξασφαλίζει αυτόματα τον νορμαλισμό της $p^1(\mathbf{R}, \omega)$ σύμφωνα με την εξ(3).

Η συνάρτηση κατανομής $\sigma(Z, \theta)$ μας δίνει τη συνδυασμένη πιθανότητα να βρεθεί το μόριο σε γωνία θ με τον κατευθυντή και ταυτόχρονα σε θέση Z κατά μήκος του άξονα του κάθετου στα σημερινά επίπεδα. Η σχέση της με τις κατανομές $f(\theta)$ (γωνιακή κατανομή ασχέτως θέσης του μορίου) και $\rho(Z)$ (κατανομή μοριακών θέσεων ασχέτως μοριακών προσανατολισμών) είναι απλή, συγκεκριμένα:

^{†††} Εύκολα διαπιστώνεται ότι η κατανομή που αντιστοιχεί σε απόλυτο εντοπισμό των μορίων στα σημερινά επίπεδα είναι άθροισμα συναρτήσεων του Dirac:

$$\rho(Z) = (1/N_Z) \sum_{i=1}^{N_Z} \delta(Z - Z_i) \quad \text{όπου } Z_i (i=1,2,\dots,N_Z) \text{ είναι τα σημεία στα οποία τέμνεται ο άξονας } Z$$

από τα σημερινά επίπεδα. Εισάγοντας την κατανομή αυτή στην τελική έκφραση της εξ. (40) έχουμε

$$\rho_n^{\max} = (1/N_Z) \sum_{i=1}^{N_Z} \int_{L_Z} \cos(2\pi m Z / d) \delta(Z - Z_i) dZ = (1/N_Z) \sum_{i=1}^{N_Z} \cos(2\pi m Z_i / d) = (1/N_Z) \sum_{i=1}^{N_Z} 1 = 1$$

αφού η αρχή του Z άξονα έχει οριστεί να βρίσκεται ακριβώς επάνω σε ένα από τα σημερινά επίπεδα και συνεπώς $\cos(2\pi m Z_i / d) = 1$.

$$f(\theta) \equiv \int_{L_Z} dZ \sigma(Z, \theta) \quad (44)$$

και

$$\rho(Z) \equiv \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sigma(Z, \theta) \quad (45)$$

Φυσικά, η $\sigma(Z, \theta)$ είναι περιοδική συνάρτηση της μεταβλητής Z , με περιοδικότητα d , και λόγω της απολικότητας της φάσης είναι άρτια συνάρτηση του $\cos\theta$. Μπορεί συνεπώς να γραφεί με τη μορφή ανάπτυξης σε διπλή σειρά, Fourier ως προς Z και Legendre ως προς $\cos\theta$, δηλαδή:

$$\sigma(Z, \theta) = (1/L_Z) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{2} \right) \sigma_n^l P_l(\cos\theta) \cos(2\pi n Z / d) \quad (46)$$

Οι συντελεστές σ_n^l της διπλής σειράς μας δίνουν το σύνολο των παραμέτρων τάξης της φάσης, δηλαδή τόσο τις ΠΤ θέσης ρ_n που ορίσαμε πιο πάνω, όσο και τις ΠΤ διεύθυνσης $c_l = \langle P_l \rangle$ της εξ(23) αλλά και τις μεικτές ΠΤ που θα δούμε παρακάτω. Πράγματι, ολοκληρώνοντας την (46) ως προς Z και λαμβάνοντας υπόψη την (44) έχουμε

$$f(\theta) \equiv \int_{L_Z} dZ \sigma(Z, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{2} \right) \sigma_0^l P_l(\cos\theta) \quad (47).$$

Συγκρίνοντας την έκφραση αυτή της $f(\theta)$ με το ανάπτυγμα Legendre της εξ(20) βλέπουμε ότι $\sigma_0^l = c_l$, δηλαδή οι συντελεστές με $n=0$ της διπλής σειράς ταυτίζονται με τους συντελεστές του απλού αναπτύγματος Legendre της συνάρτησης γωνιακής κατανομής. Συνεπώς ο σ_0^2 ταυτίζεται με την κύρια ΠΤ διεύθυνσης $c_2 = \langle P_2 \rangle$.

Ομοίως, ολοκληρώνοντας την (46) ως προς θ και λαμβάνοντας υπόψη την (45) έχουμε

$$\rho(Z) \equiv \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sigma(Z, \theta) = (1/L_Z) \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n^0 \cos(2\pi n Z / d) \quad (48).$$

Συγκρίνοντας την έκφραση αυτή της $\rho(Z)$ με το ανάπτυγμα Fourier της εξ(40) βλέπουμε ότι $\sigma_0^0 = \rho_0 = 1$ και $\sigma_n^0 = 2\rho_n$ για $n \geq 1$, δηλαδή οι συντελεστές με $l=0$ της διπλής σειράς ταυτίζονται με τους συντελεστές του απλού αναπτύγματος Fourier της συνάρτησης γωνιακής κατανομής. Έτσι ο σ_1^0 είναι απλώς το διπλάσιο της κύριας ΠΤ θέσης ρ_1 .

Δείξαμε λοιπόν μέχρι στιγμής ότι οι συντελεστές της διπλής σειράς της εξ(46) μας δίνουν για $n=0$ τις ΠΤ διεύθυνσης και για $l=0$ τις ΠΤ θέσης. Οι συντελεστές με $l \neq 0, n \neq 0$ μας δίνουν τις μεικτές ΠΤ της SmA φάσης. Συγκεκριμένα, αντιστρέφοντας τη διπλή σειρά για $l \neq 0, n \neq 0$ έχουμε :

$$\frac{1}{2} \sigma_n^l = \int_{L_z} dZ \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sigma(Z, \theta) P_l(\cos\theta) \cos(2\pi n Z / d) \equiv \langle P_l(\cos\theta) \cos(2\pi n Z / d) \rangle \quad (49)$$

σύμφωνα με την οποία, για να μη μηδενίζονται οι συντελεστές αυτοί θα πρέπει να υπάρχει ταυτόχρονα τάξη και ως προς τις διευθύνσεις των μορίων και στρωματική τάξη ως προς τις θέσεις τους. Οι ποσότητες $\langle P_l(\cos\theta) \cos(2\pi n Z / d) \rangle$ ονομάζονται μεικτές ΠΤ της SmA φάσης, οι τιμές τους μηδενίζονται αν λείπει ένα από τα δύο είδη τάξης και εύκολα διαπιστώνεται ότι σε κατάσταση απόλυτης τάξης, και στον προσανατολισμό και στο στρωματικό εντοπισμό των μορίων, παίρνουν όλες μοναδιαία τιμή.

Ειδικότερα, η κύρια μεικτή ΠΤ είναι εκείνη με το χαμηλότερο βαθμό n και l , δηλαδή η

$$\langle P_2(\cos\theta) \cos(2\pi Z / d) \rangle = \sigma_1^2 / 2 \quad (50)$$

Παρατηρούμε ότι αν δεν υπήρχε καμία συσχέτιση μεταξύ μοριακών θέσεων και μοριακών προσανατολισμών, δηλαδή αν η συνάρτηση κατανομής θέσεων-προσανατολισμών $\sigma(Z, \theta)$ ήταν απλώς το γινόμενο $\rho(Z)f(\theta)$ της συνάρτησης κατανομής θέσεων επί την συνάρτηση κατανομής προσανατολισμών, τότε σύμφωνα με τις εξισώσεις (22), (40) και (49) η μεικτή ΠΤ $\langle P_2(\cos\theta) \cos(2\pi Z / d) \rangle$ θα ήταν απλώς ίση με το γινόμενο $\langle P_2(\cos\theta) \rangle \langle \cos(2\pi Z / d) \rangle = S\rho_1$. Όμως η συσχέτιση θέσεων-προσανατολισμών υπάρχει στη SmA φάση, π.χ. μοριακές προσομοιώσεις ραβδόμορφων μορίων δείχνουν πως όταν τα μοριακά κέντρα είναι κοντά σε κάποιο σημερινό επίπεδο ενοείται ο προσανατολισμός των μορίων κάθετα προς τα επίπεδα ενώ για τα μόρια που βρίσκονται ενδιάμεσα δύο διαδοχικών επιπέδων υπάρχει σημαντική πιθανότητα διάταξης των μορίων παράλληλα προς τα επίπεδα. Ένα μέτρο της ύπαρξης τέτοιων συσχετίσεων μας δίνει η διαφορά

$$\langle P_2(\cos\theta) \cos(2\pi Z / d) \rangle - \langle P_2(\cos\theta) \rangle \langle \cos(2\pi Z / d) \rangle = (\sigma_1^2 - 2S\rho_1) / 2 \quad (51)$$

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε πως στην σημερινή A υγροκρυσταλλική μεσοφάση, συναντάμε τρεις κύριες παραμέτρους τάξης:

- την κύρια παράμετρο διεύθυνσης S , η οποία περιγράφει τον βαθμό προσανατολισμού των μορίων, ασχέτως της θέσης αυτών.

- την κύρια παράμετρο θέσης ρ_l , η οποία περιγράφει τη διεύθυνση των μορίων σε σμηκτικές στοιβάδες, ανεξάρτητα των προσανατολισμών που έχουν.
- την μεικτή κύρια παράμετρο τάξης, $\sigma_1^2/2$ οποία δείχνει την συνύπαρξη τάξης διεύθυνσης και θέσης και μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε τον βαθμό συσχετισμού τους (σε συνδυασμό με τις δύο προηγούμενες ΠΤ).

3.1.3 Παράμετροι τάξης των κιονικών ΥΚ.

Ανάλογος με τα παραπάνω είναι και ο ορισμός των ΠΤ στις κιονικές φάσεις. Έχουμε και εδώ ΠΤ προσανατολισμού, ΠΤ θέσης και μεικτές ΠΤ. Ας θεωρήσουμε, για λόγους απλότητας, μονοαξονική απολική κιονική φάση αποτελούμενη από μόρια που είναι συμμετρικά περί τον z άξονά τους και ας ορίσουμε τον μακροσκοπικό άξονα Z να αντιστοιχεί στη διεύθυνση ανάπτυξης των στηλών (που συμπίπτει με τον κατευθυντή, εφόσον δεν έχουμε επικλινή φάση). Τότε, η πλήρης συνάρτηση κατανομής $p^1(\mathbf{R}, \omega)$ θα εξαρτάται μόνο από τη γωνία θ (που σχηματίζει ο μοριακός z με τον μακροσκοπικό Z) και από τις συντεταγμένες X, Y του μορίου. Μπορούμε δηλαδή, κατ' αντιστοιχία με την εξ(42), να γράψουμε σ' αυτή τη περίπτωση:

$$p^1(\mathbf{R}, \omega) = \left(\frac{L_X L_Y}{V 4\pi^2} \right) \sigma(X, Y; \theta), \quad (52)$$

όπου για τη συνάρτηση κατανομής $\sigma(X, Y; \theta)$ ισχύει ο νορμαλισμός

$$\int_{L_X} dX \int_{L_Y} dY \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sigma(X, Y; \theta) = 1 \quad (53)$$

Τα μήκη L_X, L_Y , αντιστοιχούν στις μακροσκοπικές διαστάσεις της κιονικής φάσης κατά τις διευθύνσεις X, Y και ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας στη δεξιά πλευρά της εξ(52) εξασφαλίζει τον νορμαλισμό της $p^1(\mathbf{R}, \omega)$ στη μονάδα.

Η συνάρτηση κατανομής θέσεων-προσανατολισμών $\sigma(X, Y; \theta)$ παρουσιάζει την περιοδικότητα της κιονικής φάσης ως προς τις μεταβλητές X, Y καθώς και τις συμμετρίες ($\cos\theta \Leftrightarrow -\cos\theta$; $X \Leftrightarrow -X$, $Y \Leftrightarrow -Y$) που απορρέουν από την απολικότητα που υποθέσαμε ότι χαρακτηρίζει τη φάση. Το ολοκλήρωμα της συνάρτησης αυτής ως προς τις μεταβλητές X, Y δίνει την γωνιακή κατανομή $f(\theta)$ στην κιονική φάση,

$$f(\theta) \equiv \int_{L_X} dX \int_{L_Y} dY \sigma(X, Y; \theta) \quad (54)$$

από την οποία ορίζονται σύμφωνα με τα εκτεθέντα στην 3.1.1 οι ΠΤ προσανατολισμού $\langle P_l \rangle$, για $l=2, 4, 6, \dots$. Αντίστοιχα, το γωνιακό ολοκλήρωμα της $\sigma(X, Y; \theta)$ θα δώσει την 2-διάστατη κατανομή $\rho(X, Y)$ των μορίων στο επίπεδο X, Y ,

$$\rho(X, Y) \equiv \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sigma(X, Y; \theta) \quad (55)$$

Βλέπουμε σ' αυτό το σημείο ότι, από άποψη συναρτήσεων μοριακής κατανομής, η μόνη διαφορά με την SmA που εξετάσαμε προηγουμένως είναι ότι στην κιονική φάση έχουμε τη 2-διαστατη κατανομή θέσεων $\rho(X, Y)$ αντί της μονοδιάστατης κατανομής $\rho(Z)$ της SmA φάσης. Αυτή η διαφορά επεκτείνεται και στη φύση των ΠΤ θέσης στις δύο αυτές φάσεις.

* Για να προχωρήσουμε στον ορισμό των ΠΤ θέσης στην κιονική φάση πρέπει να αναφερθούμε στο 2-διάστατο πλέγμα που χαρακτηρίζει την μοριακή τάξη στο επίπεδο XY . Κατά τα γνωστά από τους στερεούς κρυστάλλους, το πλέγμα αυτό καθορίζεται από δύο θεμελιώδη διανύσματα \vec{a} και \vec{b} στο επίπεδο XY και αποτελείται από το σύνολο των σημείων τα οποία μπορεί να συνδέσει με την αρχή των αξόνων ένα «πλεγματοκό» διάνυσμα, δηλαδή ένα διάνυσμα της μορφής

$$\vec{v}(n_a, n_b) \equiv n_a \vec{a} + n_b \vec{b} \quad \text{με } n_a, n_b = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (56)$$

Η τάξη θέσεων στο XY επίπεδο σημαίνει ότι η συνάρτηση κατανομής $\rho(X, Y)$ είναι συμμετρική σε μετατοπίσεις κατά οποιοδήποτε πλεγματοκό διάνυσμα, δηλαδή η τιμή της σε οποιοδήποτε σημείο του επιπέδου XY είναι η ίδια με την τιμή της σε οποιοδήποτε άλλο σημείο μπορεί να συνδεθεί με αυτό κάνοντας οποιοσδήποτε ακέραιους αριθμούς (θετικούς ή αρνητικούς) διανυσματικών μεταβάσεων («βημάτων») \vec{a} και \vec{b} .

Στην ορθογωνική κιονική φάση, Col_r , τα θεμελιώδη διανύσματα \vec{a} και \vec{b} είναι κάθετα μεταξύ τους και συνεπώς μπορούμε να επιλέξουμε τους άξονες X, Y έτσι ώστε να συμπίπτουν με τις διευθύνσεις των \vec{a} και \vec{b} , αντίστοιχα. Θα έχουμε λοιπόν

$$\vec{a} = a\mathbf{X}, \quad \vec{b} = b\mathbf{Y} \quad (57)$$

και θα πρέπει η συνάρτηση κατανομής των θέσεων να παρουσιάζει την συμμετρία μετάβασης κατά ακέραια βήματα μήκους a στη διεύθυνση X και ακέραια βήματα μήκους b στη διεύθυνση Y , δηλαδή:

$$\rho(X, Y) = \rho(X + n_a a, Y + n_b b) \quad \text{για κάθε } X, Y \text{ και κάθε } n_a, n_b = 0, \pm 1, \dots \quad (58)$$

Εύκολα διαπιστώνεται ότι μία τέτοια συνάρτηση αναπτύσσεται σε διπλή σειρά Fourier:

$$\rho(X, Y) = \frac{1}{L_X L_Y} \sum_{n_X, n_Y} \rho_{n_X, n_Y} \cos\left(\frac{2\pi n_X X}{a} + \frac{2\pi n_Y Y}{b}\right), \quad n_X, n_Y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (59).$$

της οποίας ο κάθε όρος ικανοποιεί την συνθήκη συμμετρίας της εξ(58). Αν επιπλέον λάβουμε υπόψη ότι τα επίπεδα XZ και YZ είναι επίπεδα συμμετρίας της Col_r φάσης, πράγμα που σημαίνει ότι η συνάρτηση κατανομής θα πρέπει να μένει αναλλοίωτη στις αλλαγές $X \leftrightarrow -X, Y \leftrightarrow -Y$, έχουμε τις εξής σχέσεις μεταξύ των συντελεστών του αναπτύγματος

$$\rho_{n_X, n_Y} = \rho_{-n_X, n_Y} = \rho_{n_X, -n_Y} = \rho_{-n_X, -n_Y} \quad (60)$$

Οι σχέσεις αυτές περιορίζουν σημαντικά το αριθμό των ανεξάρτητων συντελεστών του αναπτύγματος της εξ(59) και μας επιτρέπουν να το γράψουμε με τη μορφή:

$$\rho(X, Y) = \frac{1}{L_X L_Y} \left[\rho_{00} + 2 \sum_{n_X=1}^{\infty} \rho_{n_X 0} \cos\left(\frac{2\pi n_X X}{a}\right) + 2 \sum_{n_Y=1}^{\infty} \rho_{0 n_Y} \cos\left(\frac{2\pi n_Y Y}{b}\right) + 4 \sum_{n_X, n_Y=1}^{\infty} \rho_{n_X n_Y} \cos\left(\frac{2\pi n_X X}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi n_Y Y}{b}\right) \right] \quad (61)$$

Ο συντελεστής ρ_{00} είναι ίσος με τη μονάδα, λόγω του μοναδιαίου νορμαλισμού της $\rho(X, Y)$. Για τους υπόλοιπους συντελεστές η αναστροφή της σειράς Fourier δίνει τις σχέσεις

$$\rho_{n_X n_Y} = \int_{L_X} dX \int_{L_Y} dY \rho(X, Y) \cos(2\pi n_X X / a) \cos(2\pi n_Y Y / b) \equiv \cos(2\pi n_X X / a) \cos(2\pi n_Y Y / b) > \quad (62)$$

Οι συντελεστές χαμηλότερης τάξης $\rho_{10}, \rho_{01}, \rho_{11}$ είναι οι βασικές ΠΤ θέσης της ορθογωνικής κιονικής φάσης. Κατά τ'άλλα ο ορισμός των ΠΤ προσανατολισμού και των μεικτών ΠΤ γίνεται με τον ίδιο τρόπο που ακολουθήσαμε για την SmA φάση. Θα πρέπει όμως να επισημανθεί ότι η Col_r φάση είναι γενικά διαξονική, αφού οι διευθύνσεις X και Y δεν είναι ισοδύναμες (εκτός αν το πλέγμα είναι τετραγωνικό, $\vec{a} = \vec{b}$). Συνεπώς, για την πλήρη περιγραφή της τάξης προσανατολισμού θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, επιπλέον της γωνίας θ που σχηματίζει ο μοριακός z με τον μακροσκοπικό Z , και η γωνία με τους άξονες X, Y . Με άλλα λόγια, η συνάρτηση γωνιακής κατανομής στην περίπτωση αυτή δεν είναι απλά η $f(\theta)$ αλλά μια συνάρτηση που εξαρτάται και από τη γωνία φ (βλέπε σχήμα 4β)

Στην εξαγωνική κιονική φάση, Col_{h_2} , τα θεμελιώδη διανύσματα \vec{a} και \vec{b} είναι ίσου μέτρου, $a=b$, και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Έτσι, αν επιλέξουμε τον άξονα X να συμπίπτει με τη διεύθυνση του διανύσματος \vec{a} , θα έχουμε

$$\vec{a} = a\mathbf{X}, \quad \vec{b} = a[\sin(120^\circ)\mathbf{Y} + \cos(120^\circ)\mathbf{X}] = (a/2)[\sqrt{3}\mathbf{Y} - \mathbf{X}] \quad (63)$$

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει η συνάρτηση κατανομής των θέσεων να παρουσιάζει την συμμετρία μετάβασης κατά ακέραια βήματα μήκους a στη διεύθυνση \mathbf{X} και ακέραια βήματα μήκους επίσης a στη διεύθυνση $(\sqrt{3}\mathbf{Y} - \mathbf{X})/2$, δηλαδή:

$$\rho(X, Y) = \rho\left(X + \left(n_a - \frac{n_b}{2}\right)a, Y + n_b \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \quad \text{γιά κάθε } X, Y \text{ και κάθε } n_a, n_b = 0, \pm 1, \dots \quad (64)$$

Για να αναπτυχθεί η συνάρτηση αυτή σε διπλή σειρά Fourier βρίσκουμε πρώτα το «αντίστροφο πλέγμα». Αυτό αποτελείται από το σύνολο των σημείων που ορίζουν τα διανύσματα $\vec{q}_{N_A N_B}$, που έχουν την ιδιότητα ότι το εσωτερικό του γινόμενο $\mathbf{q}(N_A, N_B) \cdot \vec{v}(n_a, n_b)$ με οποιοδήποτε πλεγματικό διάνυσμα $\vec{v}(n_a, n_b) \equiv n_a \vec{a} + n_b \vec{b}$ είναι ακέραιο (θετικό, αρνητικό ή μηδέν) πολλαπλάσιο του 2π .

Το αντίστροφο πλέγμα βρίσκεται αν γράψουμε τα διανύσματα $\vec{q}_{N_A N_B}$ με τη μορφή συνδυασμού ακεραίων «βημάτων» δύο θεμελιωδών διανυσμάτων \vec{A}, \vec{B} , δηλαδή

$$\vec{q}(N_A, N_B) = N_A \vec{A} + N_B \vec{B} \quad (65)$$

και απαιτήσουμε να ικανοποιούνται οι εξής σχέσεις μεταξύ των θεμελιωδών διανυσμάτων $\vec{\mathbf{A}}, \vec{\mathbf{B}}$ του αντίστροφου πλέγματος και των θεμελιωδών διανυσμάτων $\vec{\mathbf{a}}, \vec{\mathbf{b}}$ του πραγματικού πλέγματος:

$$\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{a}} = 2\pi, \quad \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{b}} = 0, \quad \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{a}} = 0, \quad \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{b}} = 2\pi \quad . \quad (66)$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι συνθήκες αυτές, σε συνδυασμό με τις εξ.(63) δίνουν

$$\vec{\mathbf{A}} = (2\pi/\alpha)(\mathbf{X} + \mathbf{Y}/\sqrt{3}), \quad \vec{\mathbf{B}} = (4\pi/a\sqrt{3})\mathbf{Y} \quad . \quad (67)$$

Τα θεμελιώδη διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος είναι ίσου μέτρου $A = B = 4\pi/a\sqrt{3}$ και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 60° . Το αντίστροφο πλέγμα που ορίζεται από αυτά σύμφωνα με την εξ. (65) είναι και αυτό εξαγωνικό.

Με την βοήθεια των διανυσμάτων του αντίστροφου πλέγματος μπορούμε να προχωρήσουμε στην ανάπτυξη Fourier της συνάρτησης κατανομής θέσεων της Col_h φάσης ως εξής :

$$\rho(X, Y) = (1/L_X L_Y) \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \rho(\vec{\mathbf{q}}) \cos(\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{q}}) \quad , \quad (68)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω σε όλα τα διανύσματα $\vec{\mathbf{q}}(N_A, N_B)$ του αντίστροφου πλέγματος. Οι συντελεστές του αναπτύγματος εξαρτώνται, μέσω των διανυσμάτων του αντιστρόφου πλέγματος, από τους δείκτες N_A, N_B

$$\rho(\vec{\mathbf{q}}) = \rho(\vec{\mathbf{q}}(N_A, N_B)) \equiv \rho_{N_A N_B} \quad . \quad (69)$$

Διαπιστώνεται εύκολα ότι ο κάθε όρος της σειράς αυτής,

$$\begin{aligned} \cos(\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{q}}) &= \cos[Xq_X(N_A, N_B) + Yq_Y(N_A, N_B)] = \\ &= \cos[(2\pi/\alpha)\{XN_A + Y(N_A + 2N_B)/\sqrt{3}\}] \quad , \quad (70) \end{aligned}$$

ικανοποιεί την συμμετρία μετάβασης που διατυπώνεται στην εξ (64).

Για να καθορίσουμε τη μορφή της εξάρτησης των συντελεστών $\rho(\vec{\mathbf{q}}) = \rho_{N_A N_B}$ από το $\vec{\mathbf{q}}$ (ισοδύναμα, από του δείκτες N_A, N_B) χρειάζεται να λάβουμε υπόψη τις συμμετρίες του εξαγωνικού πλέγματος και συγκεκριμένα ότι

(α) τα επίπεδα XZ και YZ είναι επίπεδα συμμετρίας της Col_h φάσης, πράγμα που σημαίνει ότι η συνάρτηση κατανομής θα πρέπει να μένει αναλλοίωτη στις αλλαγές $X \leftrightarrow -X, Y \leftrightarrow -Y$, και

(β) το εξαγωνικό πλέγμα παρουσιάζει και συμμετρία περιστροφής κατά $2\pi/6$ περί τον άξονα Z , που σημαίνει ότι η συνάρτηση κατανομής θα πρέπει επιπλέον να μένει αναλλοίωτη στις αλλαγές $X \Rightarrow (X \pm \sqrt{3}Y)/2$ και $Y \Rightarrow (Y \mp \sqrt{3}X)/2$.

Οι συμμετρίες αυτές ενσωματώνονται στο ανάπτυγμα της εξ(68) αν θεωρήσουμε ότι οι συντελεστές του αναπτύγματος εξαρτώνται μόνο από το μέτρο q του πλεγματοειδούς διανύσματος και όχι από τη διεύθυνσή του, δηλαδή $\rho(\vec{\mathbf{q}}) = \rho(q)$. Στην περίπτωση αυτή, το ανάπτυγμα της εξ(68) μπορεί να γραφεί με τη μορφή

$$\rho(X, Y) = (1/L_X L_Y) \sum_q \rho(q) \sum_{\phi_q} \cos[q(X \cos \phi_q + Y \sin \phi_q)] \quad , \quad (71)$$

όπου η γωνία ϕ_q καθορίζει τη διεύθυνση του διανύσματος \vec{q} σε σχέση με τους άξονες X, Y . Είναι δηλαδή

$$q_X = q \cos \phi_q \quad ; \quad q_Y = q \sin \phi_q . \quad (72)$$

Η διπλή άθροιση στην εξ(70) περιλαμβάνει μια άθροιση στους «φλοιούς» περί το διάνυσμα $\vec{q}=0$, οι οποίοι καθορίζονται από το μέτρο q , και μία δεύτερη άθροιση στις γωνίες ϕ_q που σχηματίζουν τα διάφορα διανύσματα του ίδιου φλοιού. Οι αθροίσεις αυτές μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε αθροίσεις επί των δεικτών N_A, N_B του αντίστροφου πλέγματος αν λάβουμε υπόψη τις εκφράσεις που συνδέουν, βάσει των εξ(65),(67) και (72), το μέτρο q και την γωνία ϕ_q με τους δείκτες αυτούς:

$$q = (4\pi / a\sqrt{3}) \sqrt{N_A^2 + N_B^2 + N_A N_B}$$

$$\cos \phi_q = \frac{\sqrt{3} N_A}{2\sqrt{N_A^2 + N_B^2 + N_A N_B}} . \quad (73)$$

$$\sin \phi_q = \frac{N_A + 2N_B}{2\sqrt{N_A^2 + N_B^2 + N_A N_B}}$$

Ο συντελεστής του όρου μηδενικής τάξης είναι ίσος με τη μονάδα, $\rho(q=0) = 1$.

Οι συντελεστές των άλλων φλοιών βρίσκονται με την αναστροφή του αναπτύγματος της εξ(71),

$$\rho(q) = \int dXdY \cos(\mathbf{R} \cdot \mathbf{q}) \rho(X, Y) \equiv \langle \cos(\mathbf{R} \cdot \mathbf{q}) \rangle . \quad (74)$$

Ο συντελεστής $\rho(q_1)$ των όρων που αντιστοιχούν στον πρώτο φλοιό (συνολικά έξι όροι, των οποίων οι γωνίες ϕ_q διαφέρουν μεταξύ τους κατά $2\pi/6$, σχηματίζουν δηλαδή εξάγωνο στο αντίστροφο πλέγμα) μας δίνει την βασική ΠΤ θέσης της Col_h φάσης. Η έκφραση που δίνει τον συντελεστή αυτόν προκύπτει αν θέσουμε π.χ. $N_A = 0, N_B = 1$ στις εξ(73) οπότε από την εξ(74) έχουμε

$$\rho(q_1) \equiv \langle \cos(4\pi Y / a\sqrt{3}) \rangle . \quad (75)$$

Οι ΠΤ διεύθυνσης ορίζονται ως οι μέσες τιμές $\langle P_l \rangle$ όπως και στην 3.1.1 για την νηματική φάση. Οι μικτές ΠΤ της Col_h φάσης είναι οι μέσες τιμές

$\langle P_l(\cos\theta) \cos(\mathbf{R} \cdot \mathbf{q}) \rangle$. Στις κιονικές φάσεις η τάξη είναι αυξημένη σε σχέση με τη νηματική ή τη SmA και αυτό συνεπάγεται αφενός αυξημένες τιμές των ΠΤ ανώτερου βαθμού και αφετέρου πιο περιορισμένη συσχέτιση μεταξύ τάξης διεύθυνσης και τάξης θέσης.

3.1.4 Παράμετροι τάξης των επικλινών φάσεων.

Ο ορισμός των ΠΤ στις επικλινείς, όπως η SmC και οι Col_t , γίνεται κατ' αναλογία με τα προηγούμενα, με τις εξής διαφορές:

1. Οι φάσεις αυτές είναι εξ' ορισμού διαξονικές (λείπει συμμετρία περιστροφής περί τον κατευθυντή ή περί την κάθετο στα σημηκτικά στρώματα, ή περί τον άξονα των στηλών κλπ). Κατά συνέπεια, συνάρτηση γωνιακής κατανομής στην περίπτωση αυτή εξαρτάται όχι μόνο από τη γωνία θ , αλλά και από τις άλλες δύο γωνίες Euler (βλέπε σχήμα 4β) μιας και ,εκτός από την ασυμμετρία της φάσης, χρειάζεται συνήθως να

ληφθεί υπόψη και η ασυμμετρία (περί τον μοριακό z άξονα) των μορίων που σχηματίζουν τις επικλινείς φάσεις.

2. Επιπλέον των ΠΤ θέσης, προσανατολισμού και μεικτές, υπάρχει και μία τουλάχιστον ΠΤ που αφορά την απόκλιση του κατευθυντή από τον άξονα Z . Η ΠΤ αυτή είναι διανυσματική και ορίζεται με τη βοήθεια των μοναδιαίων διανυσμάτων \mathbf{n} (κατευθυντής) και \mathbf{Z} (διεύθυνση κάθετη στα σηκτικα επίπεδα, ή παράλληλη στις στήλες αν έχουμε κιονική φάση) ως εξής :

$$\vec{\mathbf{t}} \equiv (\mathbf{Z} \times \mathbf{n})(\mathbf{Z} \cdot \mathbf{n}) \quad (76)$$

Είναι φανερό από τον ορισμό αυτό ότι η διεύθυνση του διανύσματος $\vec{\mathbf{t}}$ είναι κάθετη στο επίπεδο κλίσης (που ορίζεται από τον κατευθυντή και τον άξονα Z) ενώ το μέτρο του διανύσματος είναι

$$|\vec{\mathbf{t}}| = \sin\theta_{Z,n} \cos\theta_{Z,n} = (1/2)\sin 2\theta_{Z,n} \quad (77)$$

όπου $\theta_{Z,n}$ είναι η γωνία απόκλισης του κατευθυντή από τον Z . Ο ορισμός της εξ(76) είναι σύμφωνος με τη συμμετρία αναστροφής του κατευθυντή που χαρακτηρίζει τη SmC φάση, αφού το διάνυσμα $\vec{\mathbf{t}}$ παραμένει αναλλοίωτο στην αναστροφή $\mathbf{n} \Rightarrow -\mathbf{n}$.

3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Για να κατανοήσουμε την απόκριση των υγρών κρυστάλλων σε εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο θα πρέπει καταρχάς να ορίσουμε το μέγεθος της ηλεκτρικής πόλωσης. Ως ηλεκτρική πόλωση ενός υλικού ορίζεται η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού αυτού. Στα διηλεκτρικά υλικά εμφανίζεται το φαινόμενο της επαγόμενης πόλωσης με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Για μικρής έντασης ηλεκτρικά πεδία η επαγόμενη πόλωση είναι ανάλογη με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Όταν πρόκειται για ισότροπα υλικά αυτή η γραμμική εξάρτηση της πόλωσης από το ηλεκτρικό πεδίο περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{\mathbf{E}} \quad (78)$$

όπου $\varepsilon_0 \chi_e$ η σταθερά αναλογίας μεταξύ της ηλεκτρικής πόλωσης, $\vec{\mathbf{P}}$, και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, $\vec{\mathbf{E}}$. Με ε_0 συμβολίζουμε την διηλεκτρική σταθερά του κενού ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Cb}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$) και με χ_e την ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού. Η τελευταία συνδέεται με τη διηλεκτρική σταθερά, ε , του υλικού με τη σχέση $\varepsilon = \chi_e + 1$.

Στα υγροκρυσταλλικά υλικά η παραπάνω σχέση διαφοροποιείται. Την διαφοροποίηση που προκύπτει θα την περιγράψουμε για την νηματική μονοαξονική υγροκρυσταλλική φάση, στην οποία θα εστιάσουμε την προσοχή μας στο υπόλοιπο του κεφαλαίου αυτού. Για την νηματική μονοαξονική μεσοφάση, λοιπόν, η σχέση μεταξύ της ηλεκτρικής πόλωσης και της έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{e,\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{e,\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{e,\parallel} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \Leftrightarrow \vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \vec{\chi}_e \cdot \vec{\mathbf{E}} \quad , \quad (79)$$

όπου $\vec{\varepsilon} = \vec{\chi}_e + \vec{\mathbf{I}}$.

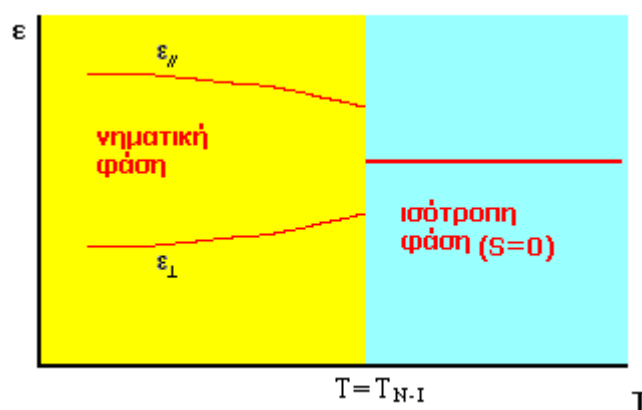
Η διηλεκτρική σταθερά λοιπόν, στα μη ισότροπα υλικά, παρουσιάζεται με την μορφή ταυσιτή. Δηλαδή η τιμή της είναι διαφορετική ανάλογα με την διεύθυνση μέτρησης αυτής. Στην περίπτωση της νηματικής υγροκρυσταλλικής μονοαξονικής μεσοφάσης ο ταυσιτής της διηλεκτρικής σταθεράς εκφράζεται ως εξής:

$$\vec{\varepsilon} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (80)$$

Έχοντας ορίσει το μέγεθος της διηλεκτρικής σταθεράς μπορούμε να εισάγουμε και την έννοια της *διηλεκτρικής ανισοτροπίας*. Ως διηλεκτρική ανισοτροπία $\Delta\varepsilon$, ορίζουμε την διαφορά των τιμών που εμφανίζει η διηλεκτρική σταθερά παράλληλα και κάθετα στον κατευθυντή, δηλαδή:

$$\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad . \quad (81)$$

Όταν $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$ λέμε ότι ο υγρός κρύσταλλος παρουσιάζει *θετική διηλεκτρική ανισοτροπία*, ενώ όταν $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ λέμε ότι ο υγρός κρύσταλλος παρουσιάζει *αρνητική διηλεκτρική ανισοτροπία*. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης της διηλεκτρικής σταθεράς νηματικού υγρού κρυστάλλου δίνεται στο σχήμα 25:



Σχήμα 25: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς για νηματικό ΥΚ.

Το διάγραμμα αντιστοιχεί σε υγροκρυσταλλικό δείγμα που παρουσιάζει θετική διηλεκτρική ανισοτροπία, η οποία, γενικά αυξάνεται όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία. Πάνω από την τιμή T_{N-I} της θερμοκρασίας παρουσιάζεται η ισότροπη φάση στην οποία η διηλεκτρική ανισοτροπία μηδενίζεται .

3.2.1 Προσανατολισμός του κατευθυντή με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

Η δυνατότητα προσανατολισμού του κατευθυντή, και κατά συνέπεια ευθυγράμμισης του δείγματος σε επιθυμητές διευθύνσεις, με τη χρήση ηλεκτρικού πεδίου είναι κεντρικής σημασίας στις ηλεκτρο-οπτικές εφαρμογές των ΥΚ. Η δυνατότητα αυτή απορρέει από τη διηλεκτρική ανισοτροπία.

Η ηλεκτρική ενέργεια ανά μονάδα όγκου ενός υγρού κρυστάλλου εξαρτάται από τη γωνία που σχηματίζει ο κατευθυντής με τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$U_e = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\mathbf{n} \cdot \vec{\mathbf{E}})^2 \quad (82)$$

Εφόσον ο κατευθυντής δεν περιορίζεται από άλλα αίτια, όταν βρεθεί υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τείνει να προσανατολίζεται στη διεύθυνση που ελαχιστοποιεί την ενέργεια U_e . Αυτό σημαίνει ότι αν ο ΥΚ παρουσιάζει θετική διηλεκτρική ανισοτροπία ($\Delta\varepsilon > 0$) θα πρέπει ο όρος $(\mathbf{n} \cdot \vec{\mathbf{E}})^2$ να πάρει την μέγιστη δυνατή τιμή, δηλαδή ο κατευθυντής να γίνει παράλληλος στο ηλεκτρικό πεδίο. Αντίθετα, αν ο ΥΚ παρουσιάζει αρνητική διηλεκτρική ανισοτροπία ($\Delta\varepsilon < 0$) θα πρέπει ο όρος $(\mathbf{n} \cdot \vec{\mathbf{E}})^2$ να πάρει την ελάχιστη δυνατή τιμή, δηλαδή ο κατευθυντής να γίνει κάθετος στο ηλεκτρικό πεδίο. Και στις δύο περιπτώσεις, η ροπή που περιστρέφει τον κατευθυντή προς την διεύθυνση ελάχιστης ενέργειας είναι ανάλογη της διηλεκτρικής ανισοτροπίας (και φυσικά είναι μηδενική στην ισότροπη φάση). Έτσι λοιπόν το μέτρο της διηλεκτρικής ανισοτροπίας είναι και μέτρο της απόκρισης του κατευθυντή στη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (πόσο καλά «υπακούει» ο κατευθυντής στην εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου) ενώ το πρόσημο της διηλεκτρικής ανισοτροπίας καθορίζει το είδος της απόκρισης, το αν δηλαδή ο κατευθυντής προσανατολίζεται παράλληλα ή κάθετα στο ηλεκτρικό πεδίο.

3.3 Μαγνητικές ιδιότητες

Ανάλογη με την συμπεριφορά που παρατηρούμε στους υγρούς κρυστάλλους με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι και η απόκρισή τους στη εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Στα διαμαγνητικά υλικά η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου έντασης $\vec{\mathbf{H}}$ έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μαγνήτισης $\vec{\mathbf{M}}$, δηλαδή την επαγωγή μακροσκοπικής μαγνητικής διπολικής ροπής ανά μονάδα όγκου του δείγματος, της οποίας η τιμή είναι ανάλογη της έντασης του μαγνητικού πεδίου. Όταν το υλικό είναι ισότροπο, η εξάρτηση της μαγνήτισης από την ένταση του μαγνητικού πεδίου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\vec{\mathbf{M}} = \chi_m \vec{\mathbf{H}} \quad (83)$$

Το μέγεθος χ_m , που είναι η σταθερά αναλογίας, ονομάζεται *μαγνητική επιδεκτικότητα*. Στην περίπτωση των μη ισότροπων υλικών (όπως τα υγροκρυσταλλικά υλικά) το μέγεθος της μαγνητικής επιδεκτικότητας παίρνει την μορφή τανυστή. Για την μονοαξονική υγροκρυσταλλική μεσοφάση ο τανυστής αυτός έχει την παρακάτω μορφή:

$$\vec{\chi}_m \equiv \begin{bmatrix} \chi_{m,\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{m,\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{m,\parallel} \end{bmatrix}, \quad (84)$$

όπου $\chi_{m,\parallel}$ η μαγνητική επιδεκτικότητα στην διεύθυνση την παράλληλη προς τον κατευθυντή και $\chi_{m,\perp}$ η μαγνητική επιδεκτικότητα στην διεύθυνση την κάθετη προς τον κατευθυντή.

Ανάλογα με την ηλεκτρική ανισοτροπία, ορίζουμε και την *μαγνητική ανισοτροπία*, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

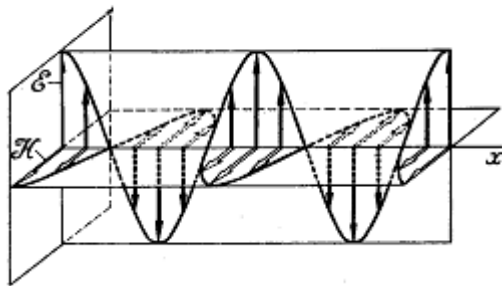
$$\Delta\chi_m \equiv \chi_{m,\parallel} - \chi_{m,\perp} \quad (85)$$

Στους υγρούς καλαμιτικούς κρυστάλλους η μαγνητική ανισοτροπία παρουσιάζει συνήθως θετικές τιμές.

Ο μηχανισμός προσανατολισμού του κατευθυντή με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου απορρέει από την ανισοτροπία της μαγνητικής επιδεκτικότητας και είναι κατά τα άλλα εντελώς ανάλογος με τον μηχανισμό που περιγράφηκε στην 3.2.1 για την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

3.4 Οπτικές ιδιότητες

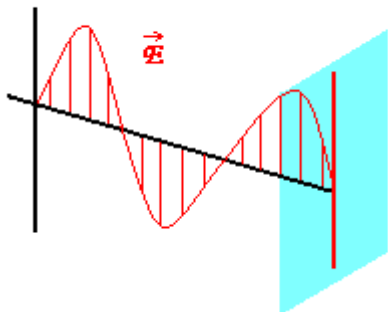
Πριν ασχοληθούμε με τη διάδοση του φωτός στους ΥΚ, είναι χρήσιμο να εισάγουμε ορισμένες βασικές έννοιες της οπτικής. Σύμφωνα με την θεωρία του *Maxwell* το φως είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα αποτελείται από ένα ηλεκτρικό κύμα και από ένα μαγνητικό κύμα, δηλαδή συνίσταται από δύο τοπικά και χρονικά μεταβαλλόμενα πεδία. Στο σχήμα 26 αποδίδεται το στιγμιότυπο ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος [13].



Σχήμα 26: Στιγμιότυπο ηλεκτρομαγνητικού κύματος [13].

Το ένα πεδίο είναι το ηλεκτρικό, εντάσεως \vec{E} , και το άλλο είναι το μαγνητικό, εντάσεως \vec{H} . Τα ανύσματα \vec{E} και \vec{H} πάλλονται διαρκώς εντός επιπέδων κάθετων μεταξύ τους. Το επίπεδο εντός του οποίου πάλλεται το άνυσμα \vec{E} του ηλεκτρικού κύματος ονομάζεται *επίπεδο ταλαντώσεως του φωτός*, ενώ το διαρκώς παλλόμενο, εντός ενός επιπέδου, ηλεκτρικό κύμα ονομάζεται *γραμμικώς πολωμένο*.

Εάν τώρα θεωρήσουμε ένα επίπεδο κάθετο στο επίπεδο διάδοσης (κατά μήκος του άξονα z) και προβάλλουμε τα διανύσματα του ηλεκτρικού πεδίου, θα προκύψει μία γραμμή, όπως βλέπουμε και στο σχήμα 27. Αυτό δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό «γραμμικά πολωμένο φως».



Σχήμα 27: Γραμμικά πολωμένο φως [13].

Θεωρούμε πως η διεύθυνση διάδοσης του κύματος είναι κατά τον άξονα z . Χρησιμοποιώντας κατά σύμβαση την ηλεκτρική συνιστώσα της ακτινοβολίας, η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει ένα κύμα είναι η εξής:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(kz - \omega t) \quad (86)$$

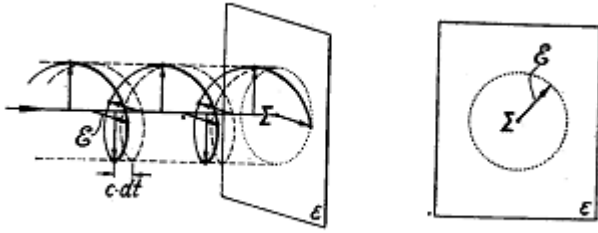
Η εξίσωση (86) μας υποδηλώνει πως το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται στο χώρο (σύμφωνα με την παράμετρο z) και στον χρόνο (σύμφωνα με την παράμετρο t). Με k συμβολίζουμε τον κυματάρημο, ο οποίος ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (87)$$

όπου λ_0 το μήκος κύματος του ηλεκτρικού κύματος. Η παράμετρος ω αποτελεί την συχνότητα της ακτινοβολίας και ορίζεται ως εξής:

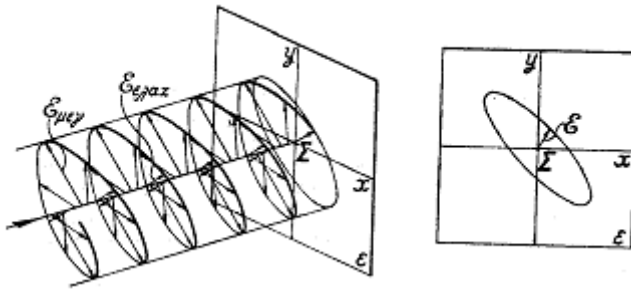
$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (88)$$

Ένα άλλο είδος πόλωσης του φωτός είναι το κυκλικά πολωμένο φως, όπου το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου, \vec{E} , δεν μεταβάλλεται κατά το μέτρο του αλλά κατά την διεύθυνσή του. Στο επίπεδο το κάθετο προς τη διεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας, η διαμόρφωση αυτή (οι κορυφές των διανυσμάτων \vec{E}) δημιουργεί ένα κύκλο, και όχι μια γραμμή όπως στην περίπτωση του γραμμικά πολωμένου φωτός, όπως βλέπουμε και στο σχήμα 28. Εάν τα διανύσματα \vec{E} κινούνται κατά την φορά των δεικτών του ρολογιού τότε προκύπτει το δεξιόστροφο κυκλικά πολωμένο φως, ενώ εάν κινούνται αντίθετα έχουμε αριστερόστροφο κυκλικά πολωμένο φως.



Σχήμα 28: Κυκλικά πολωμένο φως [13].

Η γενική περίπτωση πόλωσης του φωτός είναι το *ελλειπτικά πολωμένο φως* όπου μεταβάλλονται τόσο η διεύθυνση όσο και το μέτρο των διανυσμάτων του ηλεκτρικού πεδίου, \vec{E} . Κατά αναλογία με τις προηγούμενες δύο περιπτώσεις οι κορυφές των \vec{E} προβαλλόμενες στο επίπεδο το κάθετο στην διεύθυνση διάδοσης του φωτός δημιουργούν μια έλλειψη (**σχήμα 29**).



Σχήμα 29: Ελλειπτικά πολωμένο φως.

Γενικά μπορούμε να έχουμε πόλωση σε οποιαδήποτε διεύθυνση που είναι κάθετη στη διεύθυνση διάδοσης z . Θεωρώντας το επίπεδο XY , ορίζουμε τις συνιστώσες της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, \vec{E} , ως εξής:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{0,x} \cos(kz - \omega t) \\ E_y &= E_{0,y} \cos(kz - \omega t + \delta) \end{aligned} \quad (89)$$

όπου E_x η συνιστώσα του \vec{E} στο άξονα x και αντίστοιχα E_y η συνιστώσα του \vec{E} στον άξονα y . Ως δ ορίζουμε την διαφορά φάσης μεταξύ των δύο συνιστωσών. Από την διαφορά φάσης μπορούμε να δούμε το είδος της πόλωσης. Εάν $E_{0,x} = E_{0,y}$ τότε διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις [6]:

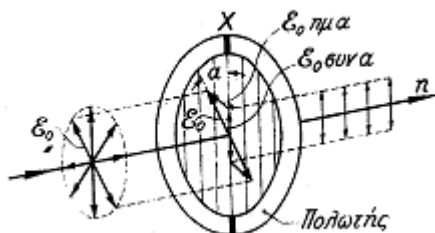
- αν $\delta=0$ παρατηρούμε το φαινόμενο της γραμμικής πόλωσης
- αν $\delta = \pm \frac{\pi}{2}$ παρατηρούμε το φαινόμενο της κυκλικής πόλωσης
- αν $\delta = \pm \frac{\pi}{2}$ και $E_{0,x} \neq E_{0,y}$ παρατηρούμε το φαινόμενο της ελλειπτικής πόλωσης.

Για την κάθε μία από τις δύο τελευταίες περιπτώσεις διακρίνουμε δύο υποπεριπτώσεις:

- αν $\delta = -\frac{\pi}{2}$ έχουμε δεξιόστροφη πόλωση

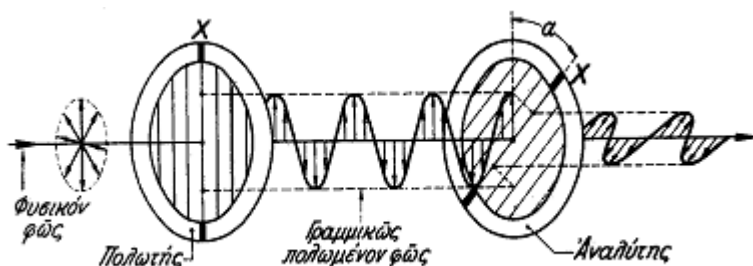
- αν $\delta = +\frac{\pi}{2}$ έχουμε αριστερόστροφη πόλωση.

Το φως το οποίο προέρχεται από τις διάφορες φωτεινές πηγές (λαμπτήρες κτλ) είναι φυσικό. Το φυσικό φως αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα των οποίων όλα τα επίπεδα ταλαντώσεως είναι πιθανά κάθε χρονική στιγμή. Όπως αναφέραμε παραπάνω, σε αντίθεση με το φυσικό φως, στο γραμμικά πολωμένο φως όλα τα στοιχειώδη ηλεκτρικά κύματα πάλλονται διαρκώς εντός ενός επιπέδου. Είναι δυνατόν όμως να καταστήσουμε το φυσικό φως γραμμικά πολωμένο, εάν του επιτρέψουμε να διέλθει από κατάλληλη οπτική διάταξη που ονομάζουμε *πολωτή*, όπως βλέπουμε στο σχήμα 30.



Σχήμα 30: Μετατροπή του φυσικού φωτός σε γραμμικά πολωμένο φως [13].

Ο πολωτής έχει την ιδιότητα να επιτρέπει να διέρχεται μόνο εκείνη η συνιστώσα από κάθε στοιχειώδες κύμα η οποία είναι παράλληλη προς ένα χαρακτηριστικό επίπεδο, το οποίο προκύπτει από την κατασκευή του. Θεωρούμε πως όπισθεν του πρώτου πολωτή τοποθετούμε και δεύτερο. Τι θα συμβεί κατά την δίοδο του πολωμένου φωτός διάμεσου του δεύτερου πολωτή (τον οποίο ονομάζουμε *αναλύτη*) ο οποίος έχει εντελώς όμοια κατασκευή με τον πρώτο; Η απάντηση εξαρτάται από την γωνία α την οποία σχηματίζουν τα χαρακτηριστικά επίπεδα των δύο πολωτών. Όταν τα χαρακτηριστικά επίπεδα συμπίπτουν ($\alpha=0^\circ$), το πολωμένο κύμα θα διέλθει από τον αναλύτη δίχως καμία μεταβολή. Όταν, αντιθέτως, ο πολωτής και ο αναλύτης είναι διασταυρωμένοι, όταν δηλαδή τα χαρακτηριστικά επίπεδά τους είναι κάθετα ($\alpha=90^\circ$), το πολωμένο κύμα θα αποκοπεί πλήρως από τον αναλύτη. Σε ενδιάμεσες τιμές της γωνίας α , το κύμα θα διέρχεται εν μέρει από τον αναλύτη και θα προκαλείται και στροφή του επιπέδου πόλωσης, όπως διακρίνουμε και στο σχήμα 31. Επιπλέον, όταν πολωμένο ηλεκτρικό κύμα διέλθει από τον πολωτή, τότε η ένταση του πεδίου του μειώνεται. Η μείωση εξαρτάται από τη γωνία α μεταξύ του επιπέδου πόλωσης και του χαρακτηριστικού επιπέδου του πολωτή.



Σχήμα 31: Στροφή του επιπέδου πόλωσης [13].

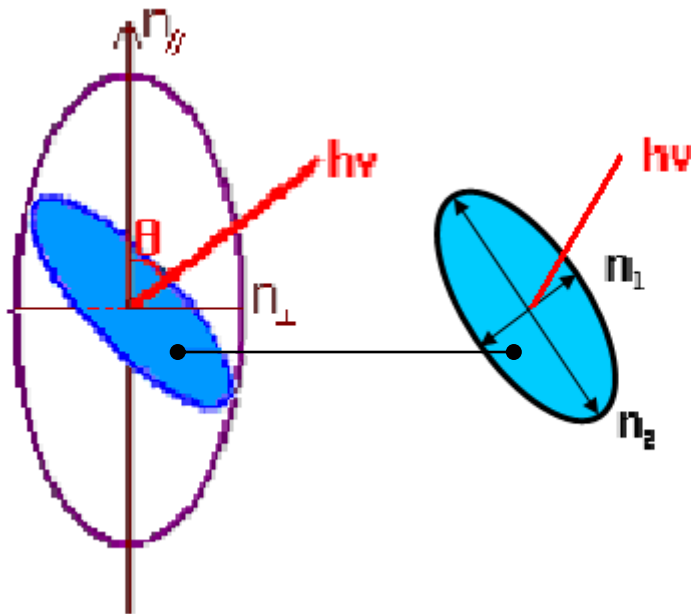
Μία από τις θεμελιώδεις έννοιες της οπτικής είναι αυτή του *δείκτη διάθλασης*. Με τη βοήθεια του δείκτη διάθλασης μπορούμε να εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν το φως διέρχεται από ένα οπτικό μέσο σε ένα άλλο. Θεωρούμε ένα ηλεκτρικό κύμα που διαδίδεται στο κενό με συγκεκριμένο μήκος κύματος, λ_0 και ταχύτητα c . Όταν η ακτινοβολία συναντήσει την διεπιφάνεια που χωρίζει το κενό από ένα διαφορετικό μέσο διάδοσης τότε τα μεγέθη λ_0 και c μειώνονται κατά ένα παράγοντα n ο οποίος

αποτελεί τον δείκτη διάθλασης. Έτσι στο νέο οπτικό μέσο διάδοσης τα μεγέθη λ_0 και c παίρνουν τις εξής τιμές:

$$c' = \frac{c}{n} \quad \text{και} \quad \lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad . \quad (90)$$

Η συμπεριφορά των υγρών κρυστάλλων, και γενικότερα των μη ισότροπων υλικών, όταν μέσα τους διαδίδεται φως, καθορίζεται από την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή την διεύθυνση πόλωσης του φωτός. Υπενθυμίζουμε πως χρησιμοποιούμε κατά σύμβαση και για λόγους απλούστευσης μόνο την ηλεκτρική συνιστώσα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Όταν η πόλωση είναι κάθετη στον οπτικό άξονα των μη ισότροπων υλικών (για την περίπτωση των υγρών κρυστάλλων ο οπτικός άξονας είναι ο κατευθυντής) τότε το φως αλληλεπιδρά με τον *τακτικό δείκτη διάθλασης*, n_{\perp} , τον οποίο συμβολίζουμε και ως n_o (*ordinary*). Αντίστοιχα, όταν η πόλωση είναι παράλληλη με τον οπτικό άξονα τότε το φως αλληλεπιδρά με τον *μη τακτικό δείκτη διάθλασης*, n_{\parallel} , τον οποίο συμβολίζουμε και ως n_e .

Τι συμβαίνει όμως όταν η πόλωση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν είναι κάθετη στον κατευθυντή; Για τη γενική αυτή περίπτωση ορίζουμε το *ελλειψοειδές του δείκτη διάθλασης*. Αυτό, στη περίπτωση μονοαξονικού ΥΚ, είναι ένα ελλειψοειδές εκ περιστροφής περί τον κατευθυντή (σχήμα 32). Το μήκος του κατά τη διεύθυνση του άξονα συμμετρίας του («κύριος οπτικός άξονας»), που συμπίπτει με τον κατευθυντή) λαμβάνεται ίσο με τη τιμή n_{\parallel} του δείκτη διάθλασης ενώ η μέγιστη διάμετρός του κάθετα στον κύριο άξονα λαμβάνεται ίση με την τιμή n_{\perp} . Με τη βοήθεια του ελλειψοειδούς του δείκτη διάθλασης μπορούμε να βρούμε τους δείκτες διάθλασης που διέπουν την διάδοση μιας ακτίνας σε οποιαδήποτε διεύθυνση εντός του ΥΚ: Συνδέουμε το κέντρο του ελλειψοειδούς με το σημείο της επιφάνειάς του που αντιστοιχεί στη διεύθυνση διάδοσης της ακτίνας και παίρνουμε στο κέντρο του ελλειψοειδούς το επίπεδο το κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης. Η τομή του επίπεδο αυτού με την επιφάνεια του ελλειψοειδούς ορίζει γενικά μία έλλειψη (εκτός αν η διάδοση γίνεται κατά μήκος του κατευθυντή, οπότε η έλλειψη εκφυλίζεται σε κύκλο). Τα μήκη των αξόνων αυτής της έλλειψης μας δίνουν τις τιμές του δείκτη διάθλασης (n_1, n_2) που καθορίζουν την διάδοση των αντίστοιχων προβολών του ηλεκτρικού πεδίου στους άξονες αυτούς. Έτσι λοιπόν, αν γνωρίζουμε την κατάσταση πόλωσης της ακτίνας, αναλύουμε το ηλεκτρικό πεδίο σε συνιστώσες κατά μήκος του ενός και του άλλου άξονα της έλλειψης και μπορούμε να βρούμε από τα μήκη των αξόνων της την ταχύτητα διάδοσης της κάθε συνιστώσας στον ΥΚ για τη συγκεκριμένη διεύθυνση διάδοσης.



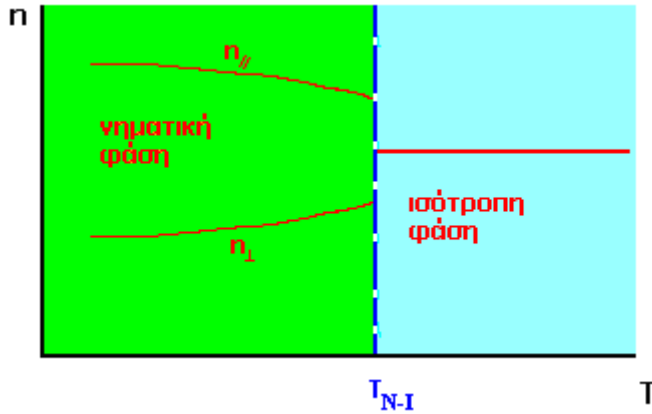
Σχήμα 32: *Ελλειψοειδές του δείκτη διάθλασης.*

Σύμφωνα με τα παραπάνω, σε κάθε περίπτωση διάδοσης υπό γωνία σε σχέση με τον κατευθυντή, η ακτίνα «συναντά» και τους δύο δείκτες διάθλασης (n_1, n_2). Αν είναι επίπεδα πολωμένα και το επίπεδο πόλωσης της αρχικά δεν συμπίπτει με μια από τις διευθύνσεις των (n_1, n_2), οι αντίστοιχες συνιστώσες πόλωσης της ακτίνας διαδίδονται με διαφορετική ταχύτητα και συνεπώς δημιουργείται διαφορά φάσης μεταξύ τους όσο βρίσκονται στον ΥΚ. Έτσι κατά την έξοδο της ακτίνας από το ΥΚ, η σύνδεση των δύο συνιστωσών (που πλέον διαδίδονται με την ίδια ταχύτητα) (n_1, n_2) θα έχει ως αποτέλεσμα την στροφή του επιπέδου αρχικής πόλωσης.

Κατά αναλογία με την διηλεκτρική ανισοτροπία ορίζουμε και την *οπτική ανισοτροπία* (ή *διπλοθλαστικότητα*), Δn , ως εξής:

$$\Delta n \equiv n_{||} - n_{\perp} \quad (91)$$

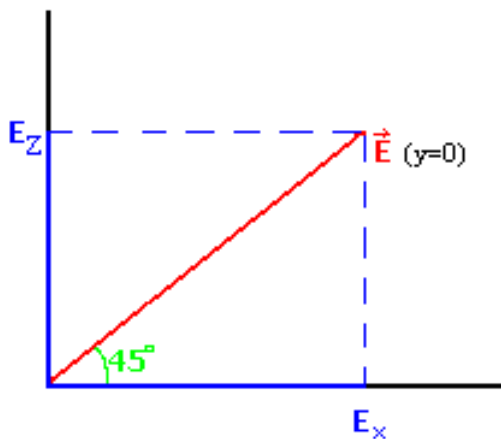
Ανάλογα με το πρόσημο της διπλοθλαστικότητας διακρίνουμε τα μονοαξονικά οπτικά μέσα σε θετικά ($\Delta n > 0$) και αρνητικά ($\Delta n < 0$). Η διπλοθλαστικότητα των ΥΚ είναι συχνά αρκετά μεγάλη. Έτσι, π.χ τιμές $\Delta n \approx 0.2$ είναι συνηθισμένες για νηματικούς ΥΚ. Στο διάγραμμα του σχήματος 33 μπορούμε να δούμε μία τυπική συμπεριφορά των δεικτών διάθλασης, στις δύο διευθύνσεις της νηματικής μονοαξονικής υγροκρυσταλλικής μεσοφάσης, συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 33).



Σχήμα 33: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δείκτη διάθλασης για νηματικό ΥΚ.

Ας εξετάσουμε λεπτομερέστερα τι συμβαίνει με τις συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου όταν η πόλωση σχηματίζει γωνία με τον κατευθυντή. Για λόγους απλούστευσης θα θεωρήσουμε πως η γωνία αυτή είναι 45° , όπως βλέπουμε και στο σχήμα 34. Επίσης θεωρούμε πως το δείγμα του υγρού κρυστάλλου που προσπίπτει η ακτινοβολία έχει πάχος d και ότι στο σημείο που το γραμμικά πολωμένο φως συναντά τον υγρό κρυστάλλο έχουμε $y=0$, οι σχέσεις (89) τροποποιούνται ως εξής:

$$E_x = E_z = E_0 \cos(-\omega t) \quad (92)$$



Σχήμα 34: Ανάλυση του ηλεκτρικού πεδίου σε συνιστώσες.

Στο παράδειγμα αυτό οι δύο συνιστώσες είναι ίσες. Η μία συνιστώσα είναι παράλληλη στον κατευθυντή (άξονας z) και η άλλη είναι κάθετη σε αυτόν. Η διάδοση του φωτός θεωρείται ότι γίνεται κατά τον μακροσκοπικό άξονα y .

Υποθέτοντας πως η διάδοση γίνεται κατά τον άξονα y , σε ένα οποιοδήποτε βάθος $y>0$ στο εσωτερικό του υγρού κρυστάλλου θα ισχύει:

$$\begin{aligned} E_x &= E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 y - \omega t) \\ E_z &= E_0 \cdot \cos(n_{\parallel} k_0 y - \omega t) \end{aligned} \quad , \quad (93)$$

όπου $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$, ο κυματάρριθμος στο κενό.

Όταν η δέσμη βγει από άλλη την διεπιφάνεια που χωρίζει τον υγρό κρύσταλλο με το εξωτερικό οπτικό μέσο τότε το $y=d$ και οι σχέσεις (93) τροποποιούνται ως εξής:

$$\begin{aligned} E_x &= E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 d - \omega t) \\ E_z &= E_0 \cdot \cos(n_{\parallel} k_0 d - \omega t) \end{aligned} \quad , \quad (94)$$

όπου εάν προσθαφαιρέσουμε τον όρο $n_{\perp} k_0 d$ στην εξίσωση της E_z παίρνουμε:

$$\begin{aligned} E_x &= E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 d - \omega t) \\ E_z &= E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 d - \omega t + \Delta n k_0 d) \end{aligned} \quad . \quad (94')$$

Ο όρος $\Delta n k_0 d$ βλέπουμε ότι εκφράζει μία διαφορά φάσης. Πράγματι, οι δύο συνιστώσες της γραμμικά πολωμένης δέσμης βρίσκονται στην ίδια φάση όταν εισέρχονται στον υγρό κρύσταλλο. Όταν όμως η δέσμη εξέρχεται από αυτόν, οι δύο συνιστώσες παρουσιάζουν διαφορά φάσης $\Delta n k_0 d$ που ονομάζεται και *χρονική καθυστέρηση* γιατί εκφράζει το πόσο καθυστερεί η X συνιστώσα της δέσμης από την Z συνιστώσα αυτής και συμβολίζεται ως εξής:

$$\delta = -\Delta n k_0 d = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot (n_{\perp} - n_{\parallel}) d \quad . \quad (95)$$

Η χρονική καθυστέρηση καθορίζεται από το πάχος και τη διπλοθλαστικότητα του ΥΚ. Από την εξίσωση (95) παρατηρούμε ότι αν το πάχος d επιλεγεί έτσι ώστε $\delta = \pi$, τότε κατά την έξοδο από το στρώμα του ΥΚ ($y=d$) θα ισχύει $E_x = -E_z$, δηλαδή θα έχει στραφεί το επίπεδο της πόλωσης κατά 90° .

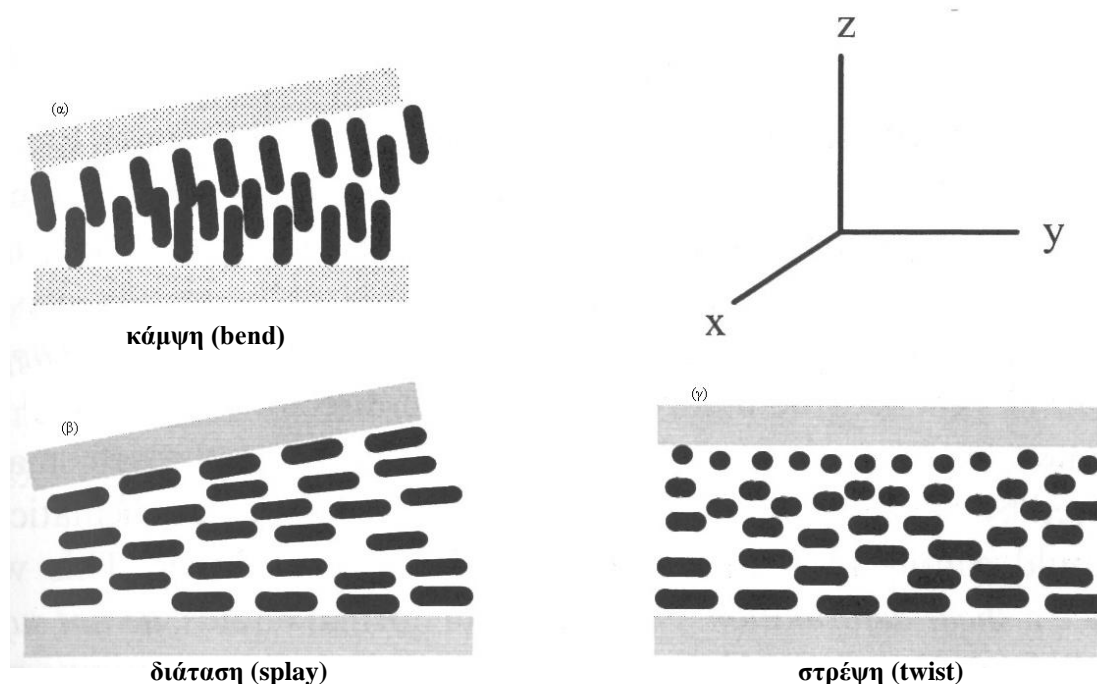
3.5 Μηχανικές ιδιότητες

3.5.1 Ελαστικότητα

Η κατάσταση ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας ενός απλού νηματικού ΥΚ είναι εκείνη για την οποία ο κατευθυντής έχει ομοιόμορφη διεύθυνση καθ' όλη την έκταση του ΥΚ. Οι παραμορφώσεις της κατανομής του κατευθυντή στο χώρο επιφέρουν αύξηση της ελεύθερης ενέργειας. Αν οι παραμορφώσεις αυτές είναι αρκετά ήπιες τότε ο ΥΚ μπορεί να θεωρηθεί ως ελαστικό συνεχές μέσο που όμως παρουσιάζει ανισοτροπία. Ο χαρακτηρισμός «ελαστικό συνεχές», εκτός από τις ήπιες παραμορφώσεις, προϋποθέτει ότι η εξάρτηση αίτιου αποτελέσματος είναι γραμμική και ότι με την άρση του εξωτερικού αίτιου των παραμορφώσεων αποκαθίσταται ομοιόμορφη κατανομή του κατευθυντή. Αλλά ακόμα και με αυτές τις προϋποθέσεις, υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των ΥΚ και των ελαστικών στερεών (ισότροπων ή όχι): η

παραμόρφωση στους ΥΚ αφορά την κατανομή του κατευθυντή (δηλαδή ενός μοναδιαίου διανύσματος) στο χώρο.

Οι παραμορφώσεις στον νηματικό ΥΚ υπόκεινται στους περιορισμούς της απολικότητας, που σημαίνει ότι η αναστροφή του κατευθυντή δεν συνιστά παραμόρφωση, και στον περιορισμό σταθερού όγκου αφού έχουμε πρακτικά ασυμπύεστο υγρό. Αποδεικνύεται ότι υπ' αυτούς του περιορισμούς, η γενικότερη δυνατή παραμόρφωση του νηματικού μπορεί να θεωρηθεί ως επαλληλία τριών βασικών παραμορφώσεων (σχήμα 35): στρέψη (*twist*), κάμψη (*bend*) και διάταση (*splay*).



Σχήμα 35: Βασικές παραμορφώσεις του πεδίου του κατευθυντή στους νηματικούς ΥΚ [7].

Η κάθε βασική τέτοια παραμόρφωση έχει την δική της συνεισφορά στη ελεύθερη ενέργεια του ΥΚ και σύμφωνα με το ελαστικό μοντέλο *Oseen & Frank*, η ολική συνεισφορά της παραμόρφωσης στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος είναι απλά το άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών των βασικών παραμορφώσεων που συνθέτουν την ολική παραμόρφωση. Η έκφραση της ενέργειας της παραμόρφωσης (*distortion*) ανά μονάδα όγκου στο μοντέλο αυτό είναι:

$$F_d = \underbrace{\frac{1}{2}k_1(\nabla \cdot \hat{n})^2}_{\text{ορος διάτασης}} + \underbrace{\frac{1}{2}k_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2}_{\text{ορος στρέψης}} + \underbrace{\frac{1}{2}k_3(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2}_{\text{ορος κάμψης}} \quad (96)$$

Οι τρεις σταθερές k_1 , k_2 , k_3 ,ονομάζονται ελαστικές σταθερές διάτασης, στρέψης και κάμψης, αντίστοιχα και έχουν διστάσεις δύναμης. Είναι όλες αρκετά μικρές (της τάξης των 10^{-11} N) για τους κοινούς νηματικούς ΥΚ και συνήθως η σταθερά, k_3 αρκετά μεγαλύτερη από τις άλλες δύο. Οι μικρές τιμές των ελαστικών σταθερών

υποδηλώνουν τη ευκολία με την οποία μπορεί να επιβληθούν μηχανικές παραμορφώσεις στους νηματικούς ΥΚ. Η γνώση των τιμών των ελαστικών σταθερών είναι σημαντική για τον σχεδιασμό των ηλεκτρο-οπτικών διατάξεων που χρησιμοποιούν νηματικούς ΥΚ. Οι τρόποι μέτρησης των ελαστικών σταθερών εκτίθενται στο παράρτημα 1.

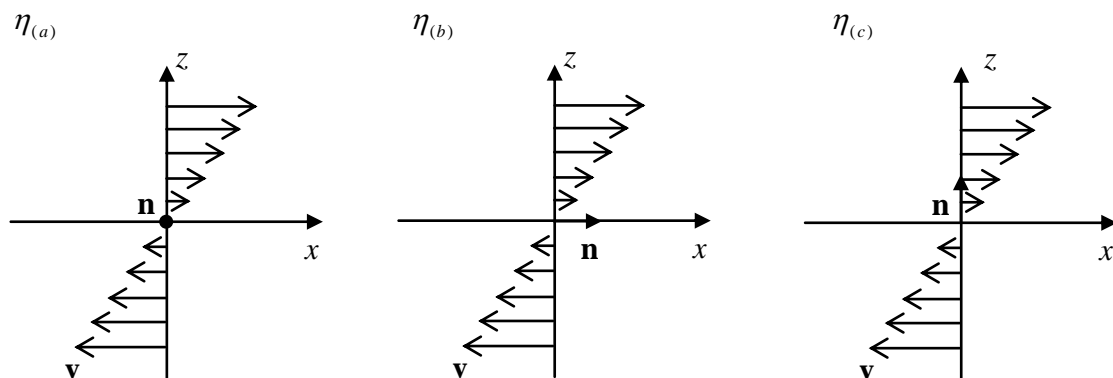
3.5.2. Ρευστότητα

Η εφαρμογή διατμητικών τάσεων στα υγρά δεν παράγει ελαστική διατμητική παραμόρφωση αλλά βάρθρωση στην ταχύτητα ροής. Στην περίπτωση των ισότροπων υγρών η σχέση που συνδέει τη βάρθρωση της ταχύτητας ροής με την εφαρμοζόμενη διατμητική τάση είναι της μορφής (νόμος του Newton):

$$\sigma_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (97)$$

όπου η ο συντελεστής ιξώδους του υγρού και v_j η ταχύτητα ροής στη διεύθυνση \hat{x}_j .

Η διαφορά των νηματικών ΥΚ σε σχέση με τα ισότροπα υγρά έγκειται στο ότι ο **συντελεστής ιξώδους των νηματικών διαφέρει ανάλογα με τη διεύθυνση της ταχύτητας ροής και τη διεύθυνση της βάρθρωσής της σε σχέση με τον κατευθυντή**. Έτσι, οι τρεις γεωμετρίες ροής του σχήματος 36 (\hat{n} κάθετος στο επίπεδο ροής, \hat{n} παράλληλος με την ταχύτητα ροής και \hat{n} παράλληλος στη διεύθυνση βάρθρωσης της ταχύτητας) χαρακτηρίζονται από τρεις διαφορετικούς συντελεστές ιξώδους $\eta_{(a)}, \eta_{(b)}, \eta_{(c)}$ (συντελεστές *Miesowicz*).



Σχήμα 36: Τρεις γεωμετρίες ροής νηματικού υγρού κρυστάλλου σε σχέση με τον κατευθυντή \hat{n} [G. Strobl, *Condensed Matter Physics; Crystals, Liquids, Liquid Crystals and Polymers* (Springer, 2004)].

Κεφάλαιο 4^ο

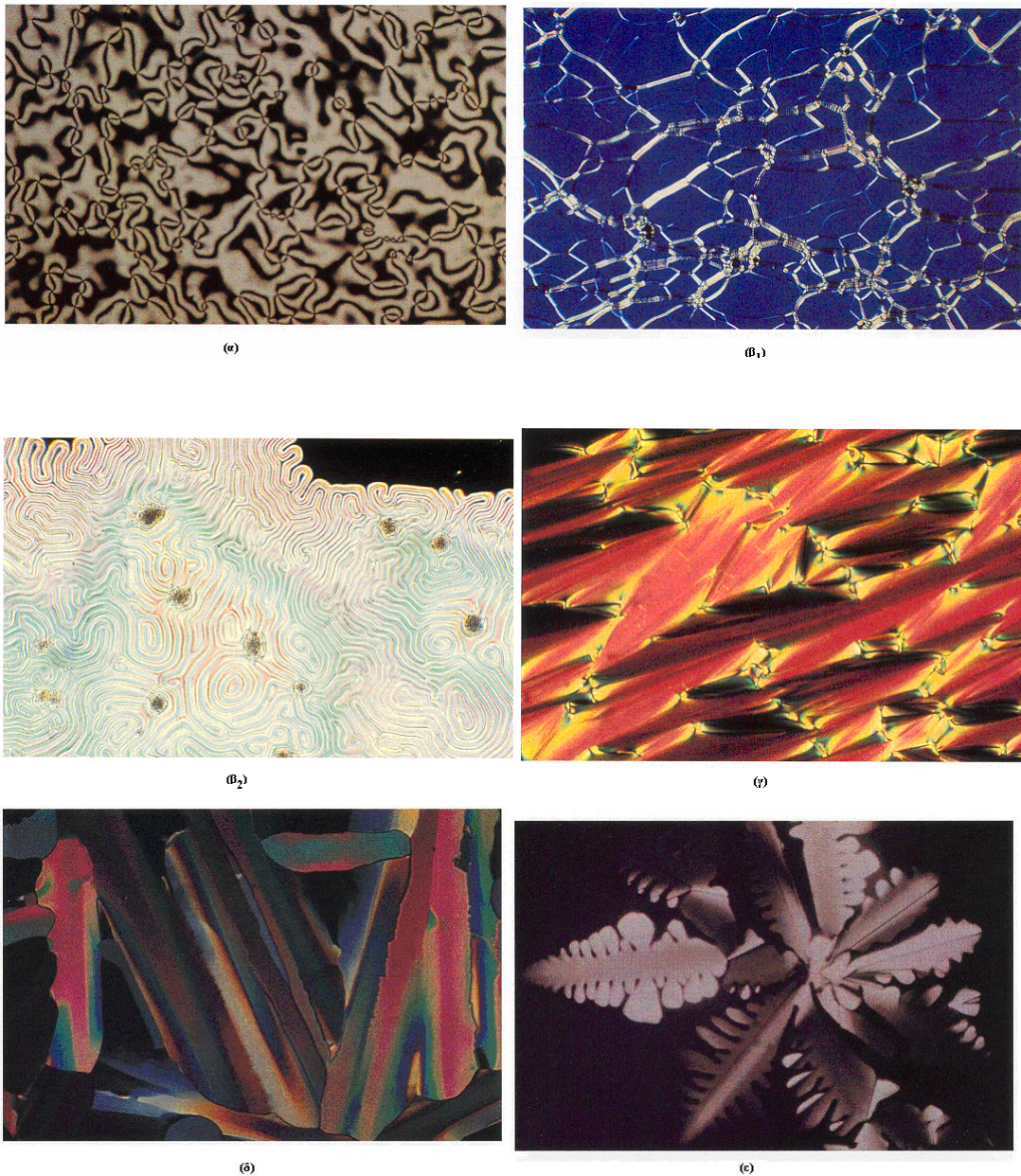
ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ .

Στο κεφάλαιο αυτό διαπραγματεύεται (α) το πώς μπορούμε να διαπιστώσουμε αν μία ουσία είναι ΥΚ, (β) αν όντως είναι ΥΚ, τι είδους ΥΚ είναι (γ) πώς μπορούμε να μετρήσουμε κάποιες βασικές φυσικές ιδιότητες που έχουν σημασία στο σχεδιασμό τεχνολογικών εφαρμογών, όπως η διηλεκτρική ανισοτροπία, η διπλοθλαστικότητα, ελαστικές σταθερές των νηματικών, η αυθόρμητη πόλωση των σδηροηλεκτρικών σμηκτικών κλπ.

4.1. Παρατήρηση ΥΚ στο πολωτικό μικροσκόπιο.

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος για να χαρακτηρίσουμε τους υγρούς κρυστάλλους είναι η οπτική παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο. Βασίζεται στο ότι:

- (i) Ένα οπτικά ανισότροπο μέσο στρέφει το επίπεδο της πόλωσης του φωτός. Συνεπώς μπορεί να επιτρέψει την διέλευση φωτός όταν παρεμβληθεί μεταξύ διασταυρωμένων πολωτών και έτσι μπορεί να διακριθεί εύκολα από ένα οπτικά ισότροπο μέσο (το οποίο δεν επιτρέπει τέτοια διέλευση).
- (ii) Οι εικόνες που σχηματίζει το φως που διέρχεται από του διασταυρωμένους πολωτές καθορίζονται από τις δομικές ατέλειες που παρουσιάζει ο παρεμβαλλόμενος ΥΚ. Κατά μία έννοια, αυτό που βλέπουμε στο πολωτικό μικροσκόπιο είναι οι ατέλειες του ΥΚ. Οι ατέλειες αυτές είναι τόσο διαφορετικές για τα διάφορα είδη υγροκρυσταλλικών φάσεων που συνήθως η απλή εξέταση των εικόνων που λαμβάνονται στο πολωτικό μικροσκόπιο είναι αρκετή για τον μονοσήμαντο καθορισμό του είδους της φάσης που έχουμε. Στο σχήμα 37 βλέπουμε εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου για νηματική (α), χειρόμορφη νηματική (β), σμηκτική Α (γ), σμηκτική Β (δ), και κιονική φάση (ε). Είναι φανερό ότι η κάθε μία από τις φάσεις αυτές δίνει εικόνα με τελείως διαφορετικά χαρακτηριστικά από τις άλλες ώστε να μπορούμε να πούμε ότι οι εικόνες αυτές χρησιμοποιούνται ως τα «δακτυλικά αποτυπώματα» της φάσης.

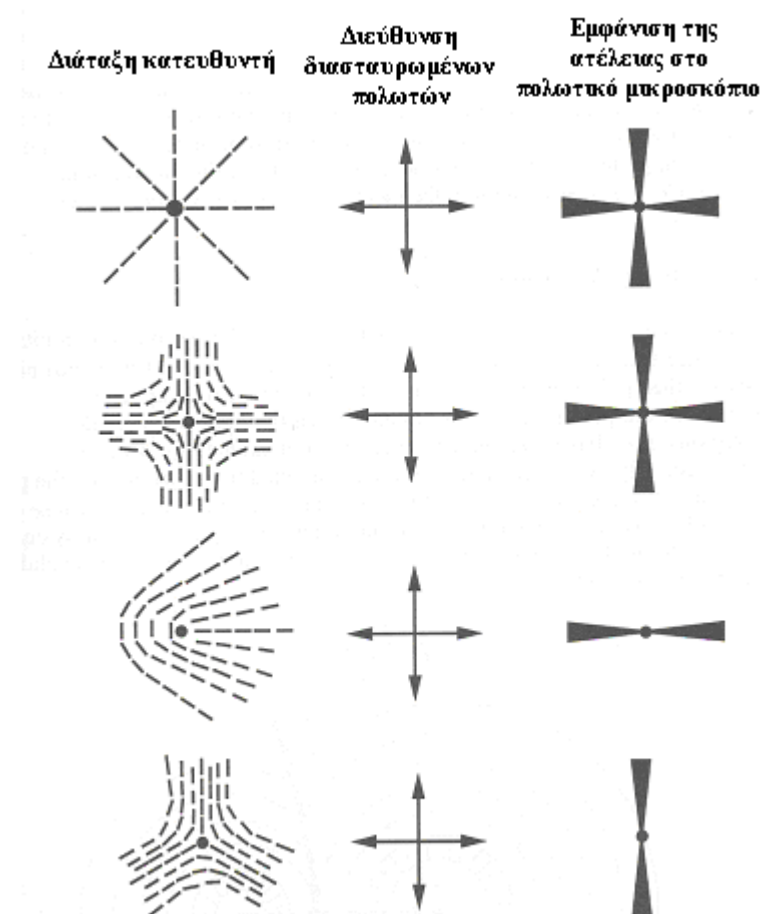


Σχήμα 37: Εικόνες ΥΚ από πολωτικό μικροσκόπιο [5].

(α) Νηματικός. (β) Χειρόμορφος νηματικός. Η διεύθυνση της έλικας είναι κάθετη (β₁) ή παράλληλη (β₂) στο επίπεδο της εικόνας. (γ) Σμηκτικός Α. (δ) Σμηκτικός Β. (ε) Κιονικός.

Οι δομικές ατέλειες δημιουργούνται πολύ εύκολα στους ΥΚ. Το μικρό δείγμα νηματικού που παρατηρούμε στο πολωτικό μικροσκόπιο είναι γεμάτο τέτοιες ατέλειες. Οι ατέλειες είναι σημεία του ΥΚ στα οποία ο κατευθυντής δεν ορίζεται. Παραδείγματα τέτοιων ατελειών φαίνονται στο σχήμα 38. Οι ατέλειες μπορεί να είναι είτε εντοπισμένες σε μεμονωμένα σημεία (σημειακές ατέλειες) ή να βρίσκονται σε συνεχή αλληλουχία σχηματίζοντας μία γραμμή στον 3-διάστατο χώρο (γραμμική ατελειών). Στην περιοχή γύρω από ένα σημείο ατέλειας, ο κατευθυντής είναι

κατανεμημένος σε διάφορες διευθύνσεις και υπάρχουν υποπεριοχές (λωρίδες) στις οποίες ο κατευθυντής είναι σχεδόν παράλληλος στον ένα από τους δύο πολωτές. Για το φώς που προσπίπτει στις λωρίδες αυτές δεν είναι δυνατή η στροφή του επίπεδου πόλωσης (η ακτίνα «βλέπει» μία μόνο τιμή του δείκτη διάθλασης) και συνεπώς δεν μπορεί να γίνει διέλευση. Οι λωρίδες αυτές εμφανίζονται σκοτεινές στο πολωτικό μικροσκόπιο (βλέπε σχήμα 38) και σχηματίζουν χαρακτηριστικούς σταυρούς και διπλές «βούρτσες», ανάλογα με το είδος της ατέλειας.



Σχήμα 38: Παραδείγματα ατελειών νηματικών ΥΚ [5].

Οι δομικές ατέλειες στους σημητικούς Α διαφέρουν από τις παραπάνω ατέλειες των νηματικών διότι οι παραμορφώσεις του κατευθυντή υπόκεινται στον περιορισμό που επιβάλλει το σταθερό πάχος των σημητικών στοιβάδων. Έτσι, οι ατέλειες δημιουργούνται με «ρολάρισμα» των σημητικών στοιβάδων σε σωλήνες, οι οποίοι, ενώνοντας τα άκρα τους μπορούν να σχηματίζουν δακτυλίους (Σχήμα 39). Η διαφορά στη δομή των ατελειών αυτών από τις νηματικές ατέλειες του σχήματος 38 οδηγεί σε διαφορετική κατανομή των κατευθυντών γύρω από τις ατέλειες και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται εντελώς διαφορετική εικόνα για τους σημητικούς Α στο

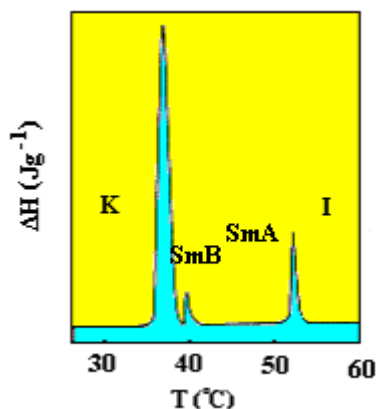
πολωτικό μικροσκόπιο. Λεπτομέρειες για τον χαρακτηρισμό των ΥΚ με το πολωτικό μικροσκόπιο μπορούν να βρεθούν στο Παράρτημα 1.



Σχήμα 39: Γεωμετρία ατελειών σμηκτικού Α ΥΚ [5].

4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Η Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) είναι μία απλή και διαδεδομένη τεχνική για την παρατήρηση μετατροπών φάσης στους ΥΚ. Συνίσταται στην παροχή θερμότητας σε ένα σύστημα και την καταγραφή της μεταβολής που αυτή επιφέρει στη θερμοκρασία του συστήματος. Κοντά στη θερμοκρασία στην οποία επέρχεται μετατροπή φάσης πρώτης τάξης το σύστημα απορροφά θερμότητα χωρίς να μεταβάλλεται η θερμοκρασία του. Αυτό οφείλεται στη λανθάνουσα θερμότητα της μετατροπής φάσης και χρησιμεύει στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας μετατροπής και της λανθάνουσας θερμότητας. Η τεχνική λειτουργεί αντίστοιχα και σε κύκλο ψύξης, δηλαδή με απαγωγή θερμότητας από το σύστημα. Τα διαγράμματα *DSC* παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες (σχήμα 40). Αυτές είναι οι θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετατροπές φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών μας επιτρέπουν να συγκρίνουμε την λανθάνουσα θερμότητα των μετατροπών (από την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε και την μεταβολή εντροπίας ΔS για κάθε μία από τις μετατροπές αυτές). Η τεχνική *DSC* μπορεί να εντοπίσει την ύπαρξη μετατροπής φάσης αλλά δεν μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για την δομή των φάσεων που αφορά η μετατροπή και γι' αυτό χρειάζεται να συνδυαστεί με άλλες παρατηρήσεις (π.χ. πολωτικό μικροσκόπιο ή μεθόδους που περιγράφονται παρακάτω).



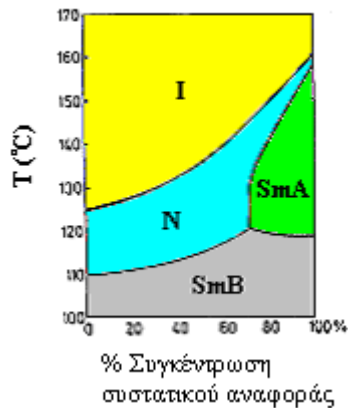
Σχήμα 40: Διάγραμμα DSC [2].

Οι κορυφές σηματοδοτούν τις μετατροπές φάσης. Τα είδος των ΥΚ φάσεων (εδώ *SmA* και *SmB*) δεν διαπιστώνεται από τις πληροφορίες που δίνει η τεχνική DSC.

4.3 Μέθοδος αναμειξιμότητας.

Όταν γνωρίζουμε (π.χ από παρατήρηση DSC) ότι υπάρχει μια ΥΚ φάση αλλά δεν γνωρίζουμε για ποια ακριβώς φάση πρόκειται (π.χ. αν είναι *SmA* ή *SmB*) μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο της αναμειξιμότητας για να επιβεβαιώσουμε μία από τις πιθανές εκδοχές. Για να γίνει αυτό χρειάζεται να διαθέτουμε έναν ΥΚ «αναφοράς» για τον οποίο να γνωρίζουμε ότι παρουσιάζει στη θερμοκρασιακή περιοχή που μας ενδιαφέρει τις φάσεις (π.χ. *SmA* και *SmB*) που αντιστοιχούν στις πιθανές εκδοχές. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι δύο φάσεις με διαφορετικές συμμετρίες (π.χ. νηματική και σμηκτική, *SmB* και *SmC*, *Col_r* και *Col_h*) δεν αναμειγνύονται. Όταν η ανάμειξη του ΥΚ αναφοράς με τον «άγνωστο» ΥΚ είναι δυνατή σε κάποια θερμοκρασία τότε μπορούμε να πούμε ότι ο άγνωστος βρίσκεται στην ίδια υγροκρυσταλλική φάση που παρουσιάζει ο ΥΚ αναφοράς σ' αυτή τη θερμοκρασία. Αν τα δύο συστατικά δεν αναμειγνύονται τότε οι εκδοχές είναι δύο: είτε τα δυο συστατικά βρίσκονται σε ΥΚ φάσεις διαφορετικής συμμετρίας είτε πρόκειται για συστατικά που απλώς δεν αναμειγνύονται (ακόμα και αν βρίσκονται στη ίδια φάση) επειδή δεν το επιτρέπει η χημική τους σύσταση. Η μέθοδος λοιπόν της αναμειξιμότητας δεν λειτουργεί αντίστροφα: αν μεν υπάρχει αναμειξιμότητα μπορούμε να επιβεβαιώσουμε ότι τα δυο συστατικά είναι στην ίδια ΥΚ φάση, αν όμως δεν υπάρχει αναμειξιμότητα δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την περίπτωση να είναι στην ίδια ΥΚ φάση τα δύο συστατικά.

Παράδειγμα θετικής εφαρμογής της μεθόδου φαίνεται στο σχήμα 41. Ο ΥΚ αναφοράς (συγκέντρωση 100%) γνωρίζουμε ότι παρουσιάζει Ισότροπη, Νηματική, *SmA* και *SmB* φάσεις καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του. Ο «άγνωστος» ΥΚ παρουσιάζει Ισότροπη, Νηματική και κάποια σμηκτική φάση, κάτω των 110 °C, που μας είναι αρχικά άγνωστο αν πρόκειται για *SmA* ή για *SmB*. Η συνεχής αναμειξιμότητα του «άγνωστου» με τον ΥΚ αναφοράς σε θερμοκρασίες κάτω των 110 °C μας επιβεβαιώνει ότι έχουμε *SmB* φάση.



Σχήμα 41: Διάγραμμα φάσεων δύο συστατικών[2].

Στο παράδειγμα αυτό είναι φανερό ότι αν εμφανίζονταν αδυναμία ανάμειξης σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<110\text{ }^{\circ}\text{C}$) αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι τα δύο συστατικά θα παρουσίαζαν ΥΚ φάσεις διαφορετικής συμμετρίας και όχι στο ότι δεν είναι γενικώς αναμειξιμα, αφού σε ανώτερες θερμοκρασίες οι νηματικές και ισότροπες φάσεις τους είναι πλήρως αναμειξιμες.

4.4 Μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων

Οι ιδιότητες που καθορίζουν την έκταση και το είδος της τάξης που παρουσιάζουν οι ΥΚ είναι οι παράμετροι τάξης (ΠΤ). Αυτές καθορίζουν και την ανισοτροπία που παρουσιάζουν ορισμένες φυσικές ιδιότητες των ΥΚ και τους διαφοροποιούν από τα απλά υγρά. Όταν πρόκειται για τον σχεδιασμό διατάξεων που βασίζονται στους ΥΚ, το ενδιαφέρον εστιάζεται στη μέτρηση εκείνων των φυσικών ιδιοτήτων που διέπουν τη συμπεριφορά του ΥΚ υλικού στη συγκεκριμένη εφαρμογή και όχι στην άμεση γνώση των ίδιων των ΠΤ. Στη βασική όμως έρευνα για το μοριακό σχεδιασμό ΥΚ υλικών, η πειραματική μελέτη των ίδιων των ΠΤ είναι κεντρικής σημασίας.

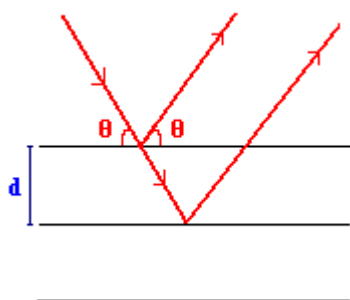
Σύμφωνα με τα εκτεθέντα στο 3.1, οι ΠΤ αναφέρονται είτε στην τάξη προσανατολισμού είτε στην τάξη θέσης ή και στο συνδυασμό τους. Ο πιο αξιόπιστος, αν και όχι ο πιο απλός, τρόπος για την μέτρηση των βασικών ΠΤ προσανατολισμού, και ειδικότερα των συνιστωσών του τανυστή S^{ab} (βλέπε 3.1.1), είναι με τη χρήση μεθόδων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (*NMR*), οι οποίες είναι ευαίσθητες στον προσανατολισμό των μορίων ως προς το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο[14]. Άλλες, απλούστερες μέθοδοι βασίζονται στον προσδιορισμό των τιμών των ΠΤ από μετρήσεις [7] της διαμαγνητικής ανισοτροπίας ($\chi_{//} - \chi_{\perp} \sim S$), της ανισοτροπίας της διηλεκτρικής σταθεράς ($\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \sim S$), της διπλοθλαστικότητας ($\Delta n \sim S$), κλπ. Η

μελέτη της τάξης θέσεως, και ο προσδιορισμός των αντίστοιχων δομικών παραμέτρων («σταθερές πλέγματος») και ΠΤ γίνεται κυρίως μες μεθόδους σκέδασης ακτινών Χ.

Η σκέδαση ακτινών Χ, και γενικότερα η σκέδαση οποιωνδήποτε επίπεδων κυμάτων όταν διαδίδονται σ' ένα μέσο που παρουσιάζει περιοδικότητα στο χώρο, διέπεται από τον γνωστό νόμο του Bragg,

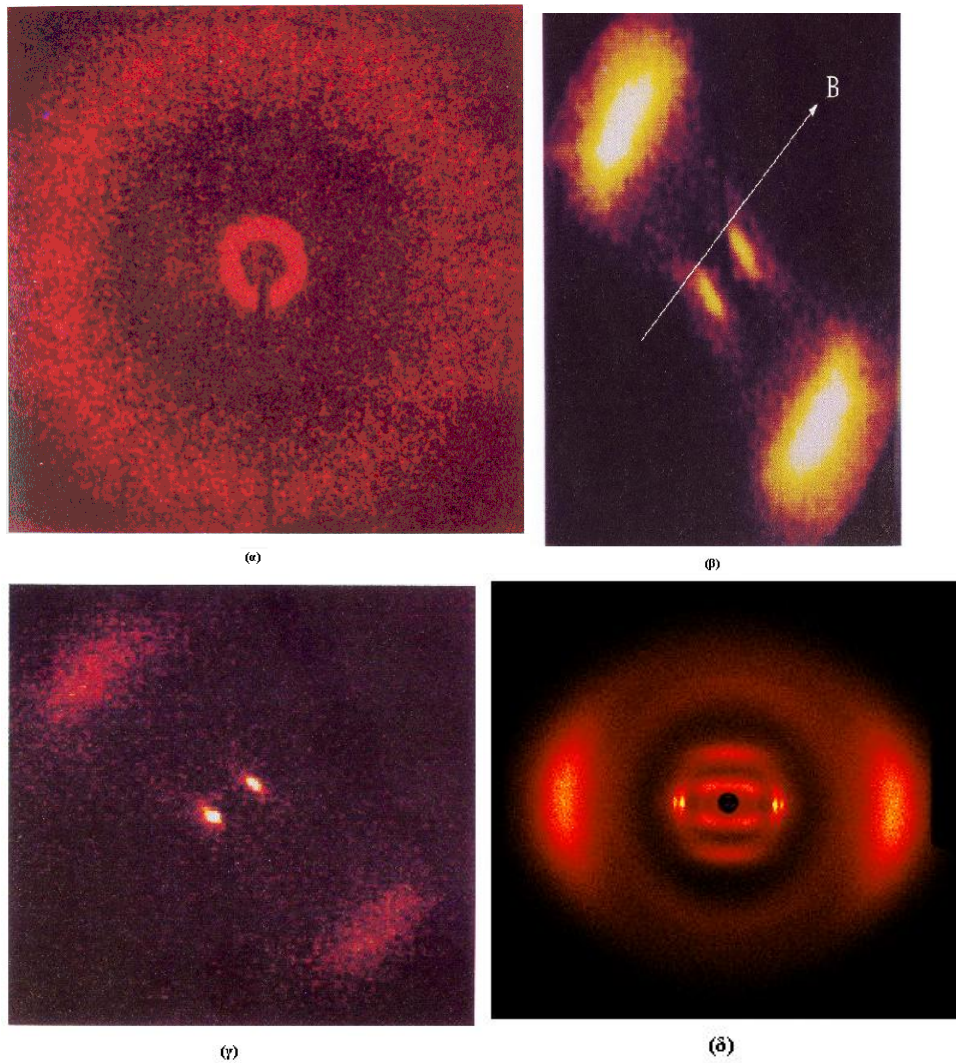
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (98)$$

όπου d είναι το μήκος περιοδικότητας του μέσου (σχήμα 42), λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της στα επίπεδα που ορίζει η περιοδικότητα και $n=1,2,3\dots$ είναι η τάξη της σκέδασης.



Σχήμα 42: Γεωμετρία της σκέδασης Bragg.

Εφαρμόζοντας το νόμο του Bragg στους σημητικούς ΥΚ μπορούμε, σύμφωνα με τη εξ(98), να βρούμε την απόσταση μεταξύ των σημητικών επιπέδων αν μετρήσουμε την γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας γνωστού μήκους κύματος. Οι αποστάσεις αυτές είναι της τάξης ενός nm και συνεπώς τα κατάλληλα μήκη κύματος είναι στη περιοχή των ακτινών Χ. Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να βρούμε τις σταθερές πλέγματος των κιονικών ΥΚ. Η σκέδαση ακτινών Χ χρησιμοποιείται και για την μέτρηση χαρακτηριστικών μέσων τιμών των δια-μοριακών αποστάσεων ακόμα και στους νηματικούς ΥΚ. Μία τυπική κατανομή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από μη προσανατολισμένο καλαμιτικό νηματικό δείγμα (σχήμα 43 α) αποτελείται από δύο ομόκεντρους αχνούς δακτύλιους. Ο εξωτερικός αντιστοιχεί στις μέσες δια-μοριακές αποστάσεις κάθετα στον επιμήκη άξονα των μορίων και ο εσωτερικός στις αποστάσεις παράλληλα προς αυτόν. Στα προσανατολισμένα νηματικά δείγματα οι δακτύλιοι περιορίζονται σε τόξα (σχήμα 43 β), των οποίων η διάταξη καθορίζεται από τον προσανατολισμό του κατευθυντή. Οι αντίστοιχες κατανομές (σχήμα 43 γ,δ) για τους σημητικούς και τους κιονικούς, περιλαμβάνουν σημεία (κουκίδες), οι οποίες αντιστοιχούν στις αποστάσεις που χαρακτηρίζουν την τάξη θέσεως (σταθερές πλέγματος), και τόξα, τα οποία αντιστοιχούν σε κατανομές μοριακών αποστάσεων κατά τους βαθμούς ελευθερίας όπου δεν υπάρχει τάξη των μοριακών θέσεων (π.χ. επίπεδα της SmA , κιονικοί άξονες των Col_d).



Σχήμα 43: Σκέδαση ακτίνων X από ΥΚ.

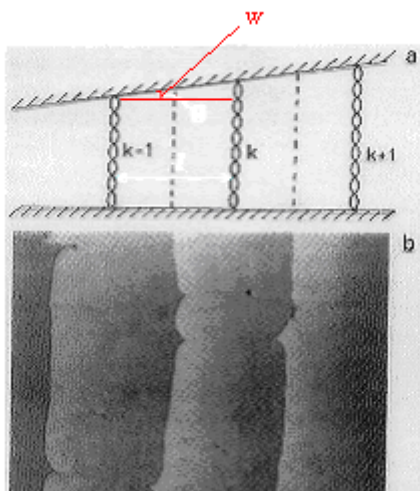
(α) Νηματικός (μη προσανατολισμένο δείγμα) [7]. (β) Νηματικός (προσανατολισμένο δείγμα) [7]. (γ) Σμηκτικός A [7]. (δ) Εξαγωνικός κιονικός [P.K. Karahaliou, P.H.J. Kouwer, T. Meyer, G.H. Mehl and D.J. Photinos, *Soft Matter*, 2007, **3**, 857].

Η εξίσωση (98) περιγράφει και το φαινόμενο της επιλεκτικής ανάκλασης που παρουσιάζουν οι χειρόμορφοι νηματικοί ΥΚ. Στην περίπτωση αυτή το μήκος d που καθορίζει την περιοδικότητα του μέσου είναι το μισό του βήματος της έλικας που διαγράφει ο κατευθυντής ($d=p/2$, διότι τόση απόσταση χρειάζεται να διανυθεί κατά μήκος του άξονα της έλικας για να ξαναβρεθεί ο κατευθυντής \mathbf{n} στην οπτικά ισοδύναμη διεύθυνση $-\mathbf{n}$). Συχνά το βήμα της έλικας είναι στην περιοχή μηκών κύματος της ορατής ακτινοβολίας οπότε όταν ο ΥΚ φωτίζεται με λευκό φως παρατηρείται έντονη ανάκλαση της συνιστώσας του που έχει μήκος κύματος

$$\lambda = p \sin \theta \quad , \quad (99)$$

και συνεπώς ο ΥΚ εμφανίζεται χρωματισμένος ανάλογα. Σύμφωνα με τη σχέση αυτή, το χρώμα που εμφανίζει ο ΥΚ εξαρτάται και από τη γωνία που βλέπουμε τον ΥΚ. Όταν η γωνία θ είναι 90° (πρόσπτωση και ανάκλαση κατά μήκος του άξονα της έλικας της N^* φάσης, δηλαδή κάθετα στον κατευθυντή) το επιλεκτικά ανακλώμενο φως είναι αυτό που έχει μήκος κύματος ίσο με το βήμα της έλικας, $\lambda=p$, ενώ μειώνοντας τη γωνία θ (πρόσπτωση και ανάκλαση υπό γωνία σε σχέση με άξονα της έλικας) ανακλάται επιλεκτικά φως μικρότερου μήκους κύματος, $\lambda=psin\theta < p$, και το χρώμα του ΥΚ αλλάζει αντίστοιχα. Από την εξέταση του χρώματος λοιπόν ενός N^* ΥΚ μπορούμε κατ' αρχή να συμπεράνουμε πόσο είναι το μήκος της έλικας αλλά και ποια είναι η διεύθυνση του άξονά της σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη.

Το βήμα της έλικας στους N^* μπορεί να μετρηθεί και με τη μέθοδο της λεγόμενης σφήνας του *Grandjean*: Τοποθετούμε τον ΥΚ μεταξύ δυο διαφανών επίπεδων πλακιδίων με επεξεργασμένες επιφάνειες έτσι ώστε και στις δυο επιφάνειες ο κατευθυντής να έχει ακριβώς την ίδια διεύθυνση στο χώρο και να είναι παράλληλος στα επίπεδα των επιφανειών. Οι επιφάνειες δεν είναι παράλληλες μεταξύ τους αλλά σχηματίζουν σφήνα, μικρού γωνιακού ανοίγματος w , της οποίας η ακμή είναι παράλληλη στη διεύθυνση του κατευθυντή (σχήμα 44). Λόγω του μεταβλητού πάχους του δείγματος και της δέσμωσης του κατευθυντή στα δύο άκρα του δείγματος, το δείγμα υποδιαιρείται τελικά σε υποπεριοχές (λωρίδες παράλληλες στη ακμή της σφήνας) των οποίων το μέσο πάχος είναι καθορισμένο ακέραιο πολλαπλάσιο του $p/2$ και διαφέρει από το πάχος της προηγούμενης ή της επόμενης λωρίδας κατά μισό βήμα της έλικας. Οι επίπεδες ασυνέχειες που δημιουργούνται μεταξύ των λωρίδων (ασυνέχειες του βήματος της έλικας) εντοπίζονται από την έντονη σκέδαση που προκαλούν όταν φωτιστούν κατάλληλα. Γνωρίζοντας τη μέση απόσταση d μεταξύ διαδοχικών ασυνεχειών και το γωνιακό άνοιγμα w της σφήνας μπορούμε να προσδιορίσουμε το βήμα της έλικας από τη σχέση $\tan w=(p/2)/d$.



Σχήμα 44: Διάταξη *Grandjean* [2].

(a) Τομή της σφήνας που δείχνει τα προφίλ διαδοχικών λωρίδων πάχους $(k-1)(p/2), k(p/2), (k+1)(p/2)$. Ο κατευθυντής είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος. (b) Κάτοψη των πλακιδίων. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβολές (επί των πλακιδίων) των ασυνεχειών που χωρίζουν τις λωρίδες διαφορετικού k του σχήματος (a).

Κεντρικής σημασίας στις μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων των ΥΚ, με οποιαδήποτε μέθοδο, είναι η επίτευξη κατάλληλου προσανατολισμού του δείγματος. Αυτό

επιχειρείται είτε με τη χρήση εξωτερικών πεδίων (ηλεκτρικό ή μαγνητικό) είτε με τη χρήση κατάλληλων υποστρωμάτων που ευνοούν επιλεκτικά κάποια διεύθυνση ομοιόμορφης διάταξης του κατευθυντή. Η επίτευξη του επιθυμητού προσανατολισμού δεν είναι πάντοτε εύκολη (ή και δυνατή) όπως δεν είναι πάντοτε εύκολη και η διαπίστωση αν όντως έχει επιτευχθεί ο επιθυμητός προσανατολισμός στο δείγμα. Επίσης, η χρήση εξωτερικών πεδίων ή υποστρωμάτων υπόκειται στον περιορισμό ότι δεν πρέπει να αλλοιώνει σοβαρά τις υπό μέτρηση ιδιότητες του ΥΚ.

Εφόσον έχει επιτευχθεί ο κατάλληλος προσανατολισμός, η μέτρηση ορισμένων βασικών ποσοτήτων των ΥΚ γίνεται συχνά όπως και στα ισότροπα υλικά, επαναλαμβανόμενη για διαφορετικούς προσανατολισμούς. Έτσι, π.χ η μέτρηση της ανισοτροπίας της διηλεκτρικής σταθεράς ανάγεται στην μέτρηση της χωρητικότητας επίπεδου πυκνωτή που περιλαμβάνει τον ΥΚ μεταξύ των πλακών του δύο φορές, τη μία φορά με ομοιόμορφα προσανατολισμένο κατευθυντή κάθετα στις πλάκες και την άλλη φορά παράλληλα προς στις πλάκες (βλέπε Παράρτημα 3). Αντίστοιχα, η μέτρηση της αυθόρμητης πόλωσης σε σιδηροηλεκτρικούς ΥΚ ανάγεται στην μέτρηση του «ρεύματος πόλωσης» $J_p = \partial P / \partial t$ που παράγεται όταν εφαρμόζεται χρονικά μεταβαλλόμενο εξωτερικό πεδίο σε κατάλληλα προσανατολισμένο δείγμα (βλέπε Παράρτημα 4). Υπάρχουν όμως και χαρακτηριστικές φυσικές ποσότητες των ΥΚ οι οποίες δεν έχουν το «ισότροπο ανάλογό τους» και γι' αυτές έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι μέτρησης που δεν συναντώνται σε άλλα υλικά. Τέτοια είναι η περίπτωση των ελαστικών σταθερών, k_1, k_2, k_3 των οποίων η μέτρηση (βλέπε Παράρτημα 1) στηρίζεται στο φαινόμενο της λεγόμενης «μετατροπής *Fredericks*». Το φαινόμενο αυτό, που παρατηρείται μόνο στους ΥΚ, συνίσταται στην εμφάνιση εκτεταμένης παραμόρφωσης του αρχικά ομοιόμορφου προσανατολισμού του κατευθυντή όταν στο δείγμα ασκηθεί εξωτερικό πεδίο ισχυρότερο από μία κρίσιμη τιμή.

Κεφάλαιο 5^ο

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΚ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΑ

Στην ενότητα αυτή εξετάζονται μερικές από τις βασικές τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες αξιοποιούνται ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των ΥΚ. Οι ιδιότητες αυτές συζητήθηκαν σε προηγούμενες ενότητες και συνοψίζονται στα εξής:

- Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου είναι δυνατό να αναπροσανατολίζεται ο κατευθυντής των νηματικών ΥΚ. Η αναστροφή του πεδίου δεν αλλάζει τον προσανατολισμό (απολική ευθυγράμμιση του κατευθυντή στο ηλεκτρικό πεδίο).
- Σε κατάλληλες διατάξεις, η παραμόρφωση της κατανομής του κατευθυντή που προκαλείται από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο δείγμα του ΥΚ είναι ελαστική. Έτσι, μετά την άρση του ηλεκτρικού πεδίου το δείγμα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.
- Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου είναι δυνατό να αναπροσανατολίζεται το διάνυσμα αυθόρμητης πόλωσης, και μέσω αυτού ο κατευθυντής, των χειρόμορφων σμηκτικών C. Η αναστροφή του πεδίου αναστρέφει τον προσανατολισμό της πόλωσης (πολική ευθυγράμμιση).
- Λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας που επιτυγχάνεται στους ΥΚ, η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου συνοδεύεται από μηδαμινό ηλεκτρικό ρεύμα, και συνεπώς χαμηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.
- Οι νηματικοί ΥΚ είναι διπλοθλαστικοί. Ο δείκτης διάθλασης έχει διαφορετική τιμή όταν η πόλωση του φωτός είναι κατά μήκος του κατευθυντή ($n_{//}$) από ότι όταν είναι κάθετη σ' αυτόν (n_{\perp}). Επίπεδα πολωμένη ακτίνα που διαδίδεται κατά μήκος του κατευθυντή «βλέπει» μόνο την τιμή n_{\perp} του δείκτη διάθλασης ενώ όταν διαδίδεται κάθετα σ' αυτόν «βλέπει» και τις δύο τιμές με συνέπεια να είναι δυνατή η στροφή του επιπέδου πόλωσης της κατά την έξοδο από τον ΥΚ.
- Οι χειρόμορφοι, νηματικοί ή σμηκτικοί, ΥΚ είναι και οπτικά ενεργοί. Η διάδοση ακτίνας κατά μήκος του άξονα της έλικας συνοδεύεται από συνεχή στρέψη του επιπέδου της πόλωσης.

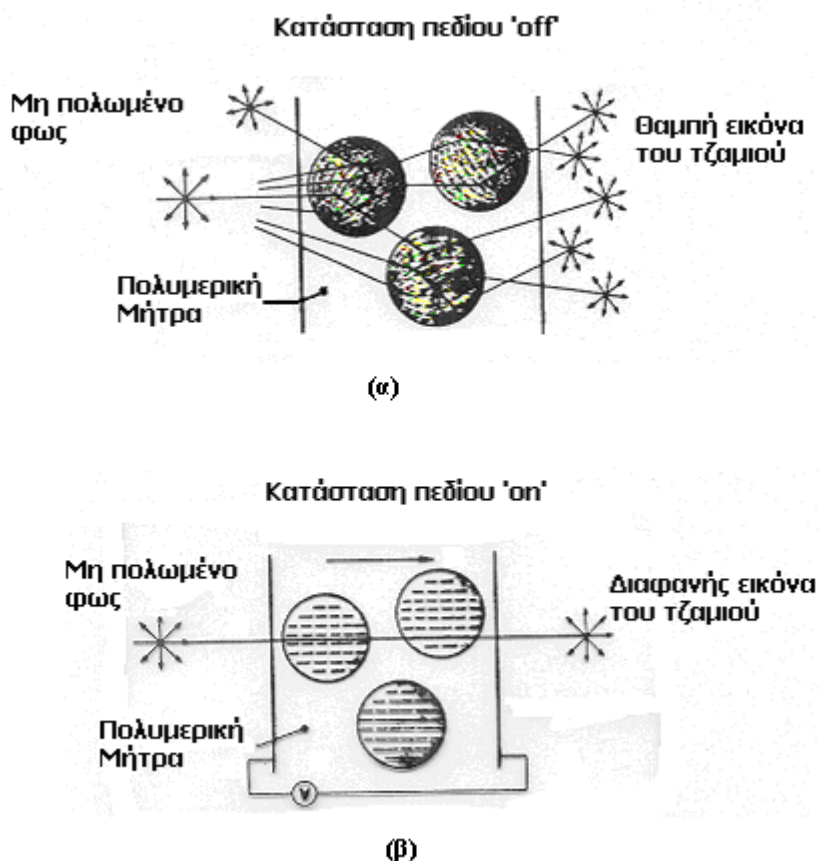
Η ενότητα κλείνει με συζήτηση της βιολογικής διάστασης των ΥΚ.

5.1 Υαλοπίνακες ηλεκτρικά ρυθμιζόμενης διαφάνειας.

Είναι από τις πιο απλές και διαδεδομένες σε βιομηχανική κλίμακα εφαρμογές. Το τελικό προϊόν είναι υαλοπίνακες των οποίων η διαφάνεια ρυθμίζεται με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μεμονωμένα, σε παράθυρα, είτε ως ψηφίδες σε μεγάλους πίνακες προβολής δεδομένων (*display panels*). Πρόκειται για σταγονίδια (διάμετρος της τάξης $1 \mu\text{m}$) νηματικού ΥΚ διασπαρμένα σε μήτρα διαφανούς πολυμερούς (*polymer dispersed liquid crystals, PDLCs*). Η λειτουργία τους (σχήμα 45) στηρίζεται στην κατάλληλη επιλογή των δεικτών διάθλασης έτσι ώστε ο δείκτης διάθλασης του πολυμερούς n_p να ταυτίζεται με την τιμή n_{\perp} του νηματικού δείκτη διάθλασης. Όταν δεν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο οι προσανατολισμοί των κατευθυντών στα σταγονίδια καθορίζονται από την αλληλεπίδραση του ΥΚ με την επιφάνεια του πολυμερούς που τον περικλείει και δεν

υπάρχει συσχέτιση κατευθυντών που ανήκουν σε διαφορετικά σταγονίδια (σχήμα 45α). Έτσι, μία ακτίνα που διασχίζει τον υαλοπίνακα συναντά πολλαπλές απότομες μεταβολές του δείκτη διάθλασης από την τιμή n_p σε τιμές (μεταξύ n_{\perp} και n_{\parallel}) που καθορίζονται από τις συνθήκες προσανατολισμού που επικρατούν στο κάθε σταγονίδιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ακτίνα να υφίσταται πολλαπλές σκεδάσεις και να χάνει κάθε συσχέτιση με την αρχική της διεύθυνση. Στη κατάσταση αυτή ο υαλοπίνακας εμφανίζεται θολός (ημιδιαφανής κατάσταση).

Με την εφαρμογή του πεδίου κάθετα στη επιφάνεια του υαλοπίνακα οι κατευθυντές στα διάφορα σταγονίδια τείνουν στην κοινή διεύθυνση που επιβάλλει το πεδίο (δηλαδή κάθετα στην επιφάνεια του υαλοπίνακα, σχήμα 45β) και συνεπώς μία ακτίνα που διασχίζει κάθετα τον υαλοπίνακα συναντά πρακτικά μία, σταθερή, τιμή του δείκτη διάθλασης, $n_p = n_{\perp}$, και γι' αυτό δεν υφίσταται σημαντικές σκεδάσεις. Στη κατάσταση αυτή ο υαλοπίνακας είναι διαφανής. Πρέπει όμως να σημειωθεί πως όταν η γωνία πρόσπτωσης αποκλίνει σημαντικά από την κάθετο, τότε η ακτίνα, και σε αυτή τη κατάσταση, συναντά απότομες μεταβολές του δείκτη διάθλασης και συνεπώς υφίσταται σκεδάσεις. Αυτό είναι ένα μειονέκτημα αυτής της διάταξης, όπως και μερικών άλλων απλών διατάξεων που χρησιμοποιούν ΥΚ υλικά και βασίζονται σε ανάλογη αρχή λειτουργίας.



Σχήμα 45: Λειτουργία υαλοπίνακα ελεγχόμενης διαφάνειας.
 (α) Ημιδιαφανής κατάσταση. (β) Διαφανής κατάσταση

5.2 Υγροκρυσταλλικά συστήματα προβολής δεδομένων (LC displays).

Είναι η πιο κοινή βιομηχανική εφαρμογή των υγρών κρυστάλλων π.χ. οθόνες διάφορων συσκευών. Αυτές αποτελούνται από συστοιχίες κυψελίδων ή «ψηφίδων» (*pixels*) που περιέχουν ΥΚ. Ο προσανατολισμός του ΥΚ σε κάθε ψηφίδα, και συνεπώς η δυνατότητα διέλευσης φωτός από αυτή, ελέγχεται με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, έτσι ώστε η συστοιχία των ψηφίδων να σχηματίζει την επιθυμητή εικόνα.

Το πιο διαδεδομένο είδος κυψελίδας είναι η λεγόμενη «κυψελίδα νηματικού υπό στρέψη» (*twisted nematic cell*). Η τυπική δομή μιας τέτοιας κυψελίδας παρουσιάζεται στο σχήμα 46. Η λειτουργία της βασίζεται στο ότι είναι δυνατή η διέλευση του φωτός από διασταυρωμένους πολωτές αν παρεμβληθεί μεταξύ τους νηματικό στρώμα κατάλληλου πάχους και σε προσανατολισμό τέτοιο ώστε ο κατευθυντής, στρίβοντας συνεχώς από το ένα άκρο του στρώματος ως το άλλο, να συμπίπτει στα άκρα του στρώματος με την διεύθυνση πόλωσης που ορίζουν οι δυο πολωτές. Με τη εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης στα άκρα του πλακιδίου ο κατευθυντής στη μεγαλύτερη έκταση του στρώματος γίνεται κάθετος στα πλακίδια και το φως δεν διέρχεται από τους διασταυρωμένους πολωτές αφού είναι πλέον αδύνατη η στροφή του επιπέδου πόλωσής του.



Σχήμα 46: Δομή κυψελίδας νηματικού υπό στρέψη (*twisted nematic cell*) [6].

(α) Η κυψελίδα απουσία ηλεκτρικού πεδίου ($E=0$, φωτεινή κατάσταση). Ο ΥΚ περικλείεται, με τη χρήση κατάλληλου στεγανωτικού υλικού, μεταξύ δύο παράλληλων επίπεδων πλακιδίων. Το επάνω πλακίδιο περιλαμβάνει με τη σειρά, έναν πολωτή (επιτρέπει πόλωση στο επίπεδο του σχήματος) ακολουθεί διαφανές (γυάλινο) περίβλημα, διαφανές ηλεκτρόδιο και υπόστρωμα ευθυγράμμισης του ΥΚ. Στη συνέχεια παρεμβάλλεται στρώμα νηματικού ΥΚ, με τον κατευθυντή να ξεκινά παράλληλος προς το επίπεδο του σχήματος (και προς τον άνω πολωτή) και στρίβοντας συνεχώς να καταλήγει στο κάτω άκρο του στρώματος με διεύθυνση κάθετη στο επίπεδο του σχήματος, έχοντας διαγράψει συνολική στροφή 90° και παραμένοντας συνεχώς παράλληλος προς το επίπεδο των πλακιδίων. Το κάτω πλακίδιο περιέχει τα ίδια συστατικά μέρη σε αντίστροφη διάταξη και τον κάτω πολωτή διασταυρωμένο με τον πάνω (παράλληλο με τον κατευθυντή στο κάτω άκρο του ΥΚ στρώματος). Σε περίπτωση που ο φωτισμός του πλακιδίου γίνεται με εξωτερικό φως, το κάτω πλακίδιο περιλαμβάνει και ανακλαστήρα. Διαφορετικά, η διαταξη περιλαμβάνει και τη δική της πηγή φωτός. (β) Η ίδια κυψελίδα, με εφαρμογή πεδίου κάθετα στις πλάκες (σκοτεινή κατάσταση)

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές κυψελίδων, με διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, και η ποικιλία τους εμπλουτίζεται με νέους τύπους ενώ ταυτόχρονα κάποιοι τύποι εκτοπίζονται ως ξεπερασμένοι. Οι επιδιωκόμενες βελτιώσεις είναι κατά κανόνα η ευρεία γωνία θέασης, το ισχυρό *contrast* (διαφορά μεταξύ σκοτεινής και φωτεινής κατάστασης) και ταχεία απόκριση στο ηλεκτρικό πεδίο. Θα αναφέρουμε εν συντομία δύο βασικές παραλλαγές κυψελίδων που εξακολουθούν να παρουσιάζουν ενδιαφέρον.

Οι *διχρωϊκές κυψελίδες (Dichroic Dye LC cells)* βασίζουν τη λειτουργία τους στη διάλυση διχρωϊκών ουσιών σε νηματικούς ΥΚ. Οι ουσίες των οποίων τα μόρια απορροφούν ισχυρά σε ένα μήκος κύματος παρουσιάζουν έντονο χρωματισμό. Ορισμένα είδη μορίων μπορούν και απορροφούν έντονα σε δύο μήκη κύματος, εμφανίζουν δηλαδή το φαινόμενο του *διχρωϊσμού*: απορροφούν σε διαφορετικό μήκος κύματος ανάλογα με την διεύθυνση πόλωσης του φωτός ως προς τον μοριακό άξονα. Ο νηματικός ΥΚ χρησιμοποιείται ακριβώς για να προσανατολίσει τα διχρωϊκά αυτά μόρια στις επιθυμητές διευθύνσεις και να προσφέρει την δυνατότητα μεταβολής του προσανατολισμού τους με ηλεκτρικά ελεγχόμενο τρόπο.

Οι *κυψελίδες σηδηροηλεκτρικών ΥΚ* (βλέπε παράρτημα 4) στηρίζονται στην δυνατότητα άρσης της ελικοειδούς δομής σε λεπτά στρώματα SmC^* , παρεμβάλλοντάς τα μεταξύ πλακιδίων, όπου ο προσανατολισμός των οπτικών αξόνων μπορεί να επιλεγεί μεταξύ δύο ευσταθών καταστάσεων που αντιστοιχούν σε αντίθετες κατευθύνσεις του διανύσματος της αυθόρμητης πόλωσης.

Σε ανάλογες αρχές στηρίζεται και η λειτουργία άλλων ηλεκτρο-οπτικών εφαρμογών, όπου το ζητούμενο δεν είναι η προβολή δεδομένων τέτοιες είναι οι οπτικές βαλβίδες (*LVs*, ρύθμιση της διέλευσης του φωτός), οι διατάξεις χωρικής διαμόρφωσης φωτός (*SLM*, ρύθμιση της ποσότητας του διερχόμενου φωτός το οποίο προσπίπτει σε μεγάλη επιφάνεια) και διατάξεις μεταφοράς/μετατροπής/ενίσχυσης εικόνας.

Για να γίνουν κατανοητές οι απαιτήσεις, σε επίπεδο φυσικών ιδιοτήτων, που πρέπει να ικανοποιούν οι ΥΚ που χρησιμοποιούνται σε συστήματα προβολής δεδομένων είναι ανάγκη να γνωρίζουμε, πέρα από τον τρόπο λειτουργίας των κυψελίδων-ψηφίδων, και ορισμένες προϋποθέσεις που θέτει η λειτουργία των συστοιχιών ο οποίες συνθέτουν τα συστήματα αυτά.

Οι συστοιχίες είναι διαφόρων τύπων ανάλογα με το είδος των δεδομένων (ψηφία, εικόνες κλπ) που προβάλλουν (σχήμα 47).



Σχήμα 47: Τύποι συστοιχιών κυψελίδων ΥΚ.

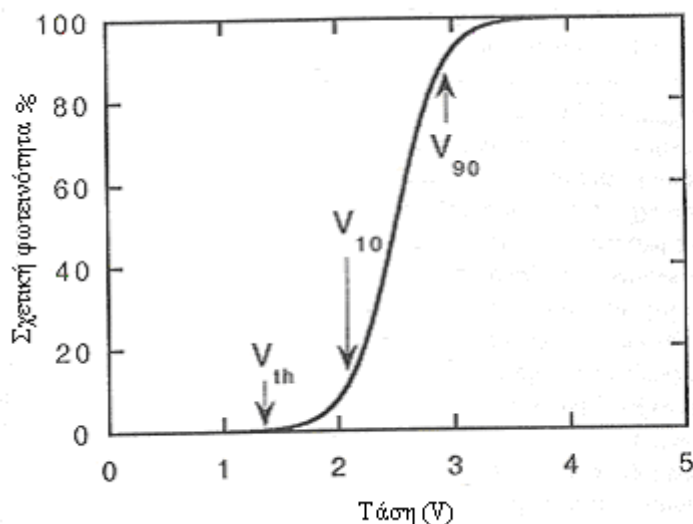
(α) Συστοιχία για προβολή ψηφίων και (β) για προβολή εικόνων.

Οι κυψελίδες της συστοιχίας διεγείρονται και αποδιεγείρονται με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης. Η γνώση του τρόπου απόκρισης των κυψελίδων είναι λοιπόν πρωτεύουσας σημασίας για τον σχεδιασμό των διατάξεων αυτών. Τα στοιχεία της απόκρισης που ενδιαφέρουν είναι κυρίως :

1. Η μεταβολή της σχετικής φωτεινότητας (ποσοστό διερχόμενης έντασης φωτός σε σχέση με την προσπίπτουσα ένταση) της κυψελίδας με την εφαρμοζόμενη τάση. Μία τυπική γραφική παράσταση φαίνεται στο σχήμα 48. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά αυτής της μεταβολής είναι η τάση «κατωφλίου» V_{th} , που

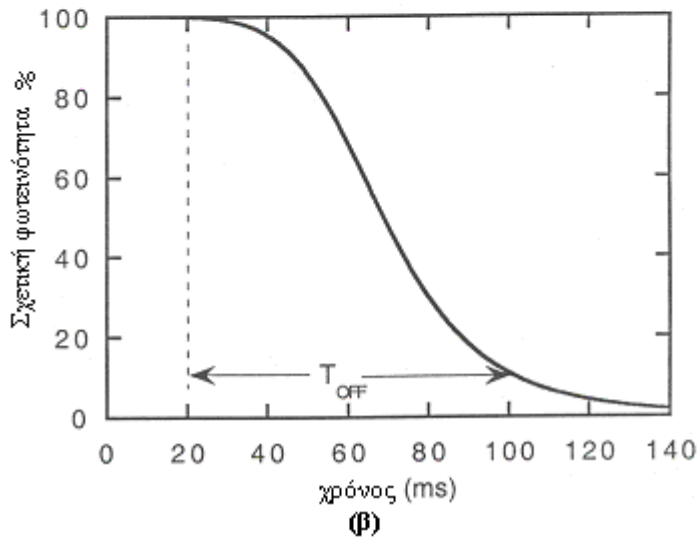
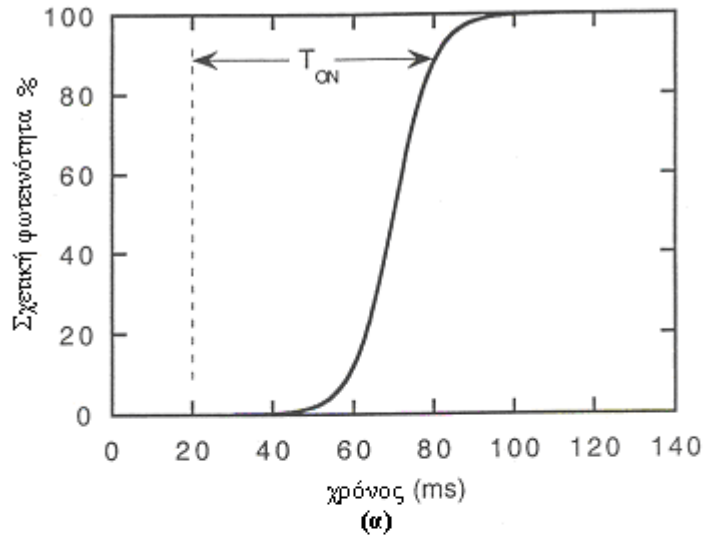
είναι ελάχιστη τάση που απαιτείται για να αρχίσει να διέρχεται φως από την κυψελίδα, και οι τάσεις V_{10} και V_{90} που είναι η απαιτούμενες τάσεις για να έχουμε το 10% και 90% της φωτεινότητας. Το πόσο απότομα είναι επιθυμητό να ανεβαίνει η φωτεινότητα με την αύξηση της τάσης καθορίζεται από το εάν η κυψελίδα προορίζεται για εφαρμογή που θα έχει μόνο φωτεινή-σκοτεινή κατάσταση ή αν ενδιαφέρει να υπάρχουν και διαβαθμίσεις («γκρίζες σκάλες»)

2. Η εξάρτηση της σχετικής φωτεινότητας από τον χρόνο που έπεται της εφαρμογής της ηλεκτρικής τάσης (πόσο γρήγορα «ανάβει» η κυψελίδα) και από τον χρόνο που έπεται της άρσης της τάσης (πόσο γρήγορα «σβήνει»). Αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις φαίνονται στο σχήμα 49. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά αυτής της εξάρτησης είναι οι χρόνοι απόκρισης T_{on} και T_{off} που ορίζονται, αντίστοιχα, ως οι χρόνοι που χρειάζεται η κυψελίδα για να φτάσει στο 90% της φωτεινότητας, μετά τη εφαρμογή της τάσης (π.χ. V_{90}), και για να πέσει στο 10% της φωτεινότητας μετά τη άρση της τάσης. Ο χρόνος T_{on} είναι κατά κανόνα επιθυμητό να είναι όσο γίνεται μικρότερος ενώ για T_{off} είναι σε ορισμένες περιπτώσεις (βλέπε παρακάτω) επιθυμητό να μην είναι πολύ μικρός (ώστε να μένει «αναμμένη» η κυψελίδα για αρκετό χρόνο μετά την άρση της τάσης)



Σχήμα 48: Απόκριση της κυψελίδας στη εφαρμοζόμενη τάση[6].

Τυπική καμπύλη μεταβολής της σχετικής φωτεινότητας (λόγος διερχόμενης προς προσπίπτουσα ένταση φωτός) της κυψελίδας με την εφαρμοζόμενη τάση.

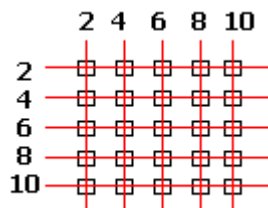


Σχήμα 49: Χρονική απόκριση της κυψελίδας [6].

(α) Τυπική καμπύλη μεταβολής της σχετικής φωτεινότητας με την πάροδο του χρόνου από της εφαρμογής τη εξωτερικής τάσης.

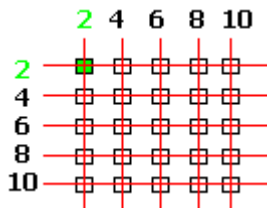
(β) Μεταβολής της σχετικής φωτεινότητας με την πάροδο του χρόνου από της άρσης τη εξωτερικής τάσης.

Η λειτουργία των συστοιχιών στηρίζεται στη ταυτόχρονη τροφοδότηση (*multiplexing*) με τάση πολλών κυψελίδων (ολόκληρες γραμμές ή στήλες). Για παράδειγμα, συνδέονται με γραμμές τάσεως οι κυψελίδες όπως βλέπουμε στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 50: Πολλαπλή σύνδεση κυψελίδων μιας συστοιχίας.

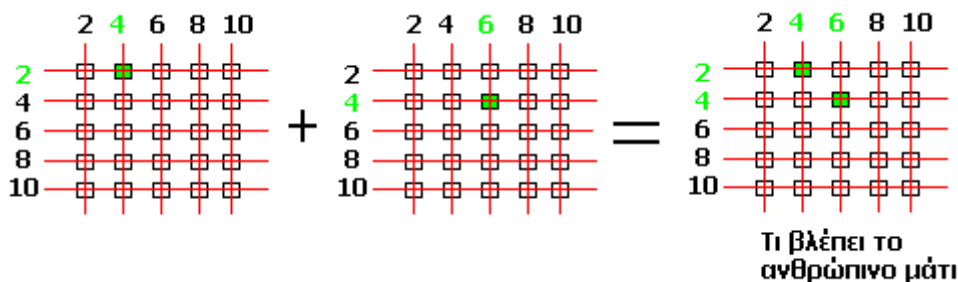
Ας υποθέσουμε πως επιθυμούμε να φωτίσουμε το *pixel* 2-2. Επίσης ας θεωρήσουμε πως η $V_{100} = 1 \text{ Volt}$ και η κάθε γραμμή τάσης είναι ικανή να εφαρμόσει τάση ίση με 0,5 Volt. Στα σημεία διασταύρωσης των γραμμών τάσεων, η συνολική τάση που εφαρμόζεται είναι το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους τάσεων. Εφαρμόζοντας, λοιπόν, τάση στην οριζόντια γραμμή 2 και στην κάθετη γραμμή 2, καταφέρνουμε να φωτίσουμε το *pixel* 2-2 και μόνο, αφού σε αυτό η συνολική τάση αντιστοιχεί στην τιμή $V_{100} = 1 \text{ Volt}$, (σχήμα 51). Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε και φωτίζουμε ανεξάρτητα *pixels*.



Σχήμα 51

Εάν τώρα θέλουμε να φωτίσουμε ταυτόχρονα παραπάνω από ένα *pixel*, εφαρμόζουμε συνδυασμό εναλλαγής τάσεων με τέτοια ταχύτητα ώστε το μάτι να μην προλαβαίνει να εντοπίσει την διαδικασία «άναψε-σβήσε». Για παράδειγμα, έστω ότι θέλουμε να φωτίσουμε ταυτόχρονα τα *pixels* 2-4 και 4-6. Αρχικά εφαρμόζουμε τάση στην οριζόντια γραμμή 2 και την κάθετη γραμμή 4, οπότε και φωτίζεται το *pixel* 2-4. Κατόπιν, και σε χρόνο μικρότερο από αυτόν που θα αντιλαμβανόταν το ανθρώπινο μάτι, τροφοδοτούμε με τάση την οριζόντια γραμμή 4 και την κάθετη 6, οπότε και φωτίζεται το *pixel* 4-6. Το αποτέλεσμα για το ανθρώπινο μάτι είναι να «νομίζει» πως τα δύο *pixels* άναψαν ταυτόχρονα (σχήμα 52).

Το αποτέλεσμα ενισχύεται αν το κάθε *pixel* παραμένει φωτεινό για ικανό χρόνο μετά την άρση της τάσης που εφαρμόζεται (αν δηλαδή έχει σχετικά μεγάλο T_{off})

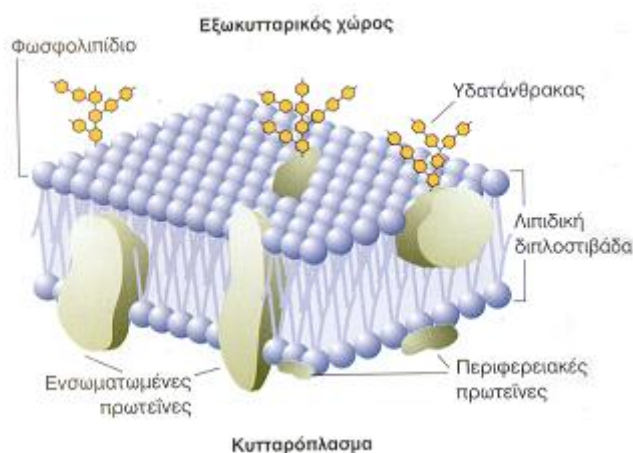


Σχήμα 52

5.3 Οι ΥΚ στη βιολογία

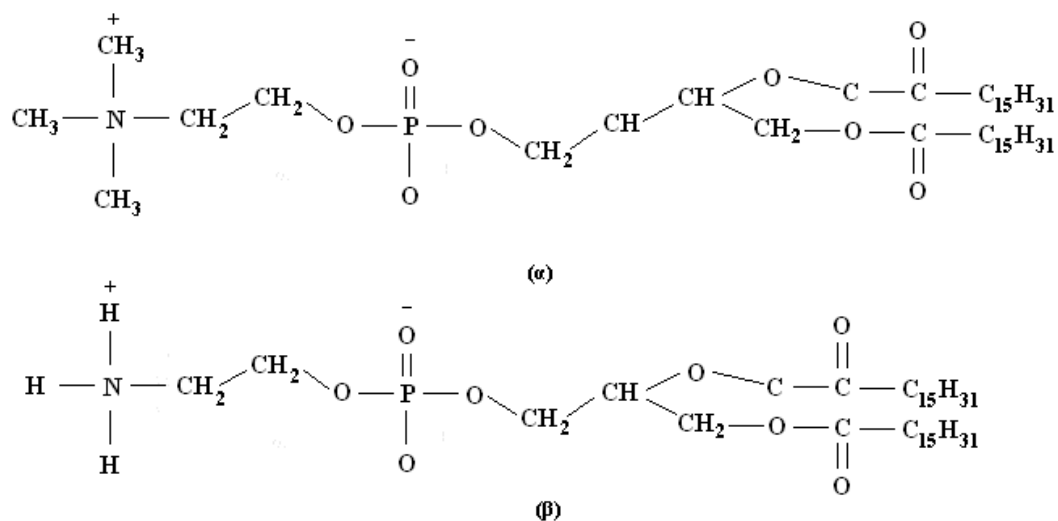
Η κυτταρική μεμβράνη των ζώων είναι ένας φυσικός υγρός κρύσταλλος. Η δομή της ^[13] συνίσταται σε μια διπλοστοιβάδα φωσφολιπιδίων. Εκατέρωθεν της διπλοστοιβάδας, αλλά και εμβαπτισμένες σε αυτήν ευρίσκονται πρωτεΐνες (σχήμα 53). Η συνύπαρξη μοριακής τάξης και ρευστότητας που χαρακτηρίζει τους ΥΚ, προσδίδει στην κυτταρική μεμβράνη την απαιτούμενη μηχανική ευστάθεια και διαπερατότητα για να μπορεί να λειτουργεί ως κατάλληλο περιβάλλον των περιεχομένων του κυττάρου αλλά παρέχει και την δυνατότητα γρήγορων μοριακών

κινήσεων ώστε να συντελούνται με την απαιτούμενη ταχύτητα οι φυσικο-χημικές διεργασίες που συνιστούν την αλληλεπίδραση του κυττάρου με το περιβάλλον του.



Σχήμα 53: Μικροσκοπική δομή κυτταρικής μεμβράνης [15].

Τα φωσφολιπίδια είναι αμφιφιλικά μόρια αποτελούμενα από μία πολική κεφαλή και δύο εύκαμπτες αλυσίδες υδρογονανθράκων (ουρές). Στην κυτταρική μεμβράνη των ζώων απαντώνται ορισμένοι μόνο τύποι φωσφολιπιδίων, οι οποίοι διαφέρουν στη χημική δομή του πολικού μέρους (σχήμα 54), ενώ το μήκος των υδρογονανθρακικών αλυσίδων κυμαίνεται (16 ~20 άτομα άνθρακα).



Σχήμα 54: Μοριακή δομή φωσφολιπιδίων.

Η συγκεκριμένη δόμηση της μεμβράνης καθορίζεται από τα γενικά χαρακτηριστικά της μοριακής δομής των φωσφολιπιδίων. Η δομή της πολικής κεφαλής καθορίζει τις χημικές διεργασίες που συντελούνται στις επιφάνειες της μεμβράνης. Το μήκος των ουρών και η ευκαμψία τους, μεταξύ άλλων, ρυθμίζουν και τα θερμοκρασιακά όρια

της υγροκρυσταλλικής κατάστασης της μεμβράνης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η μεμβράνη μεταπίπτει από την υγροκρυσταλλική φάση στην φάση πηκτώματος (*gel phase*) στην οποία η ευκαμψία των ουρών χάνεται και οι πολικές κεφαλές διατάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα με αποτέλεσμα η μεμβράνη να περιορίζει δραστικά την αλληλεπίδραση του εσωτερικού του κυττάρου με το περιβάλλον του. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία λειτουργίας των κυττάρων στους ζώντες οργανισμούς είναι ελαφρώς ανώτερη ($1-2^{\circ}C$) της θερμοκρασίας μετάβασης από την υγροκρυσταλλική φάση στην φάση πηκτώματος. Η θερμοκρασία μετάβασης γενικώς εξαρτάται και από την πίεση. Έτσι λοιπόν, το μήκος των ουρών ενός φωσφολιπιδίου φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης υπό τις οποίες ζει ένας οργανισμός.

Βιβλιογραφία

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed. (1995).
- [2] G. Vertogen, W. H de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals-Fundamentals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988)
- [3] Handbook of Liquid Crystals, Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W Gray, H. W. Spiess, V. Vill (eds), Wiley-VCH (1998).
- [4] W. H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, New York (1980).
- [5] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor and Francis Ltd (1997).
- [6] P. J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, 2nd Edition, Princeton University Press (2002)
- [7] S. Kumar, *Liquid crystals: Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- [8] G.W Gray, *Thermotropic liquid crystals*, J. Wiley & Sons (1987).
- [9] S.T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, NY (1999)
- [10] I. Musevic, R. Blinc and B. Zeks, *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, World Scientific (2000).
- [11] P. Oswald, P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals. Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, Taylor & Francis (2005).
- [12] P. Oswald, P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals. Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, Taylor & Francis (2005).
- [13] Κ. Αλεξόπουλου, *Οπτική*, Αθήνα (1968)
- [14] E.E. Burnell and C.A. de Lange, *NMR of ordered fluids*, Kluwer Academic Publishers (2003).
- [15] Βασίλης Μαρμάρης και Μαρία Λαμπροπούλου-Μαρμάρη, *Βιολογία Κυττάρου, Μοριακή προσέγγιση*, Typorama, Πάτρα (2000).
- [16] D. Yang, S. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystals Devices*, John Wiley & Sons (2006).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: Θέματα προηγούμενων εξετάσεων

Μέρος Α

Κεφάλαιο 1^ο – Εισαγωγή

A.1.1. Ποια είναι η διάκριση μεταξύ μεσοφάσεων και υγροκρυσταλλικών φάσεων;

Κεφάλαιο 2^ο – Είδη και Χαρακτηριστικά των Υγρών Κρυστάλλων

A.2.1. Ποιες ιδιότητες συμμετρίας χαρακτηρίζουν τον κατευθυντή **n** ενός μονοαξονικού απολικού ΥΚ;

A.2.2. Ποια είναι η διάκριση μεταξύ Θερμοτροπικών και Λυοτροπικών ΥΚ;

A.2.3. Τι κοινά χαρακτηριστικά έχει η *SmA* με τη *SmC* φάση και σε τι διαφέρει απ' αυτήν;

A.2.4. Πως ορίζεται (α) η γωνία κλίσης και (β) το επίπεδο κλίσης ενός *SmC* ΥΚ;

A.2.5. Ποιες είναι οι ομοιότητες και ποιες οι διαφορές μεταξύ των *SmA* και των *Col_{hd}* ΥΚ αναφορικά με την τάξη των μοριακών θέσεων και προσανατολισμών;

A.2.6. Σε τι οφείλεται το έντονο χρώμα που παρουσιάζουν αρκετοί *N** ΥΚ; Από τι εξαρτάται το χρώμα τους;

A.2.7. Σε ποιες φυσικές ιδιότητες των *N** ΥΚ στηρίζεται η χρήση τους σε εφαρμογές οπτικής θερμογραφίας;

A.2.8. Αναφέρετε και περιγράψτε σύντομα τις δύο σημαντικότερες διαφορές στις ιδιότητες των *SmC* και *SmC** ΥΚ.

A.2.9. Ποιες από τις παρακάτω μετατροπές φάσεων είναι δυνατές μεταξύ θερμοτροπικών ΥΚ και ποια είναι η φάση που λαμβάνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία;

(Διαγράψτε τις μετατροπές που θεωρείτε αδύνατες. Υπογραμμίστε την φάση χαμηλής θερμοκρασίας στις μετατροπές που θεωρείτε δυνατές.)

Iso / *N** *N* / *N** *N* / *Col_h* *N** / *SmC* *SmB* / *N* *Col_{th}* / *Col_h*

A.2.10. Απεικονίστε με αδρά διαγράμματα αντιπροσωπευτικές μοριακές δομές (α) πολυμερικών ΥΚ κύριας αλυσίδας, (β) πολυμερικών ΥΚ πλάγιας υποκατάστασης και (γ) δενδριτικών ΥΚ.

A.2.11. Ποια είναι η διάκριση μεταξύ ΥΚ πολυμερών κύριας (*main-chain*) και πλευρικής (*side-chain*) υποκατάστασης.

Ποιος από τους δυο βασικούς τύπους της παραπάνω ερώτησης είναι κατάλληλος για την κατασκευή ισχυρών ινών;

Ποιος από τους δυο βασικούς τύπους της παραπάνω ερώτησης είναι καταλληλότερος για χρήση σε ηλεκτρο-οπτικές εφαρμογές ταχείας απόκρισης;

A.2.12. Αναφέρετε τρεις τρόπους κατάταξης των ΥΚ και τις αντίστοιχες κατηγορίες.

A.2.13. Αναφέρετε μία θερμο-οπτική εφαρμογή των χειρόμορφων νηματικών (N^*) ΥΚ και εξηγήστε σε ποιες φυσικές ιδιότητες των N^* στηρίζεται αυτή.

Κεφάλαιο 3^ο – Φυσικές Ιδιότητες

A.3.1. Τι είναι η διηλεκτρική ανισοτροπία ενός μονοαξονικού νηματικού ΥΚ (ορισμός, επεξήγηση);

A.3.2. Δείξτε με ποιοτικό διάγραμμα πώς μεταβάλλεται η διηλεκτρική ανισοτροπία $\Delta\epsilon$ με τη θερμοκρασία T για υλικό που παρουσιάζει μονοαξονική νηματική φάση θετικής (αρνητικής) διηλεκτρικής ανισοτροπίας και ισότροπη υγρή φάση, με θερμοκρασία μετάβασης T_{N-I} .

A.3.3. Τι είναι η οπτική ανισοτροπία (διπλοθλαστικότητα) ενός μονοαξονικού νηματικού ΥΚ (ορισμός, επεξήγηση);

A.3.4. Δείξτε με ποιοτικό διάγραμμα πώς μεταβάλλεται η οπτική ανισοτροπία με τη θερμοκρασία για υλικό που παρουσιάζει μονοαξονική νηματική φάση και ισότροπη υγρή φάση. Να σημειωθούν στον διάγραμμα αντιπροσωπευτικές τιμές τις οπτικής ανισοτροπίας.

A.3.5. Τι είναι η μαγνητική ανισοτροπία ενός μονοαξονικού νηματικού ΥΚ (ορισμός, επεξήγηση);

A.3.6. Δείξτε με ποιοτικό διάγραμμα πώς μεταβάλλεται η μαγνητική ανισοτροπία $\Delta\chi_m$ με τη θερμοκρασία T για υλικό που παρουσιάζει μονοαξονική νηματική φάση αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας και ισότροπη υγρή φάση, με θερμοκρασία μετάβασης T_{N-I} .

A.3.7. Πόσες είναι οι ελαστικές σταθερές ενός μονοαξονικού νηματικού ΥΚ; Σε τι είδους παραμορφώσεις αντιστοιχούν;

A.3.8. Κατά την μετατροπή από την ισότροπη στη νηματική φάση θερμοτροπικού υγρού κρυστάλλου, υπό σταθερό όγκο, ποιες από τις παρακάτω φυσικές ποσότητες μεταβάλλονται ασυνεχώς και ποιες όχι:

- α. Ελεύθερη ενέργεια *Helmholtz*
- β. Εντροπία
- γ. Πυκνότητα
- δ. Παράμετρος τάξης
- ε. Οπτική ανισοτροπία
- στ. Διηλεκτρική ανισοτροπία
- ζ. Εσωτερική ενέργεια

A.3.9. Κατά την μετατροπή από την ισότροπη στη νηματική φάση θερμοτροπικού υγρού κρυστάλλου, υπό σταθερή πίεση, ποιες από τις παρακάτω φυσικές ποσότητες μεταβάλλονται ασυνεχώς και ποιες όχι:

- α. Παράμετρος τάξης
- β. Οπτική ανισοτροπία
- γ. Πυκνότητα
- δ. Θερμοκρασία
- ε. Ελαστική σταθερά κάμψης

Κεφάλαιο 4^ο – Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των Φυσικών Ιδιοτήτων

A.4.1. Θέλετε να ξεχωρίσετε αν ένας ΥΚ είναι στην N ή στην SmA φάση και έχετε στη διάθεσή σας τις εξής διατάξεις:

- α. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*DSC*).
- β. Πολωτικό μικροσκόπιο.
- γ. Σκέδαση ακτινών X προσανατολισμένου δείγματος.
- δ. Μέτρηση δεικτών διάθλασης προσανατολισμένου δείγματος.

Ποιες από τις διατάξεις αυτές είναι κατάλληλες γι' αυτό το σκοπό, ποιες δεν είναι και γιατί;

A.4.2. Θέλετε να ξεχωρίσετε αν ένας ΥΚ είναι στη Col_h ή στη SmA φάση και έχετε στη διάθεσή σας τις εξής διατάξεις:

- α. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*DSC*).
- β. Πολωτικό μικροσκόπιο.
- γ. Σκέδαση ακτινών X προσανατολισμένου δείγματος.

Ποιες από τις παραπάνω διατάξεις είναι κατάλληλες γι' αυτό το σκοπό, ποιες δεν είναι και γιατί;

A.4.3. Θέλετε να ξεχωρίσετε αν ένας ΥΚ είναι στην N ή στην SmA φάση και έχετε στη διάθεσή σας τις εξής πειραματικές διατάξεις παρατήρησης / μέτρησης:

- α. Μέτρηση διηλεκτρικής ανισοτροπίας
- β. Πολωτικό μικροσκόπιο.
- γ. Σκέδαση ακτινών X προσανατολισμένου δείγματος.
- δ. Μέτρηση διπλοθλαστικότητας.
- ε. Μέτρηση μαγνητικής ανισοτροπίας

Ποιες από τις διατάξεις αυτές είναι κατάλληλες γι' αυτό το σκοπό, ποιες δεν είναι και γιατί;

A.4.4. Αν ένας N^* ΥΚ σε θερμοκρασία T έχει χρώμα πράσινο όταν τον βλέπουμε κατά μήκος του άξονα της ελικοειδούς δομής, της οποίας το βήμα αυξάνει αυξάνοντας τη θερμοκρασία, ποια θα είναι η φασματική μετατόπιση του χρώματος (προς το ερυθρό ή προς το ιώδες) όταν:

(α) αυξηθεί (μειωθεί) η θερμοκρασία του ΥΚ, παραμένοντας στην N^* φάση, (β) δούμε τον ΥΚ υπό γωνία ως προς τον άξονα της έλικας. Αιτιολογήστε τις απαντήσεις.

Κεφάλαιο 5^ο – Τεχνολογία των ΥΚ και Σημασία τους στη Βιολογία

A.5.1. Αναφέρετε 2 τύπους ΥΚ που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρο-οπτικές εφαρμογές (και σε ποιες).

A.5.2. Σε ποιες φυσικές ιδιότητες των νηματικών ΥΚ στηρίζεται η χρήση τους σε εφαρμογές ηλεκτρο-οπτικής προβολής δεδομένων.

A.5.3. Ποια (ή ποιες) από τις παρακάτω ιδιότητες θα ήταν ιδανικό να **μηδενίζεται** για κάποιον ΥΚ που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε κυψελίδες νηματικού υπό στρέψη (*twisted nematic cell*) και γιατί;

- α. διπλοθλαστικότητα,
- β. ηλεκτρική αγωγιμότητα,
- γ. διηλεκτρική ανισοτροπία.

A.5.4. Ποια (ή ποιες) από τις παρακάτω ιδιότητες θα ήταν επιθυμητό να **μεγιστοποιείται** για κάποιον ΥΚ που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε κυψελίδες νηματικού υπό στρέψη (*twisted nematic cell*) και γιατί;

- α. ελαστική σταθερά στρέψης,
- β. ηλεκτρική αγωγιμότητα,
- γ. διηλεκτρική ανισοτροπία.
- δ. διπλοθλαστικότητα
- ε. μαγνητική ανισοτροπία

A.5.5. Τα ηλεκτρο-οπτικά χαρακτηριστικά ενός νηματικού ΥΚ που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί υαλοπίνακες ηλεκτρικά ρυθμιζόμενης διαφάνειας είναι: $\Delta\epsilon > 0$, $\Delta n=0.3$, $n_{||} = 1.75$. Ποια τιμή πρέπει να έχει ο δείκτης διάθλασης n_p της ισότροπης πολυμερικής μήτρας; (Αν ο δείκτης διάθλασης της ισότροπης πολυμερικής μήτρας έχει την τιμή $n_p= 1.4$ ποια πρέπει να είναι η τιμή του δείκτη διάθλασης $n_{||}$ του νηματικού υλικού;)

A.5.6. Ποια μοριακά χαρακτηριστικά των φωσφολιπιδίων ρυθμίζουν τη θερμοκρασιακή περιοχή της υγροκρυσταλλικής κατάστασης της κυτταρικής μεμβράνης; Τι συμβαίνει στο κύτταρο όταν η θερμοκρασία είναι εκτός αυτής της περιοχής;

Μέρος Β

Κεφάλαιο 2^ο – Είδη και Χαρακτηριστικά των Υγρών Κρυστάλλων

B.2.1. Κατά τη μετάβαση υλικού από την ισότροπη υγρή στη νηματική φάση υπό σταθερό όγκο, η εντροπία του (S) μειώνεται, αυξάνεται ή παραμένει αμετάβλητη; Να απαντηθεί το ίδιο ερώτημα για την εσωτερική ενέργεια (U) και για την ελεύθερη ενέργεια *Helmholtz* (A) του υλικού.

Σχεδιάστε πρόχειρα τα διαγράμματα που δίνουν την θερμοκρασιακή εξάρτηση των S, U, A κοντά στη θερμοκρασία T_M της μετάβασης.

B.2.2. Να περιγραφεί με πρόχειρο διάγραμμα η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κύριας παραμέτρου τάξης S ενός υλικού το οποίο με μείωση της θερμοκρασίας περνάει διαδοχικά από τις φάσεις ισότροπου υγρού (I), νηματικού (N) ΥΚ, σμηκτικού A (SmA) ΥΚ και στερεού στη κρυσταλλική B φάση (CrB). Να σημειωθούν με σαφήνεια στον άξονα T οι θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετατροπές φάσης.

Κεφάλαιο 3^ο – Φυσικές Ιδιότητες

B.3.1. Ορίστε την κύρια παράμετρο τάξης της νηματικής φάσης, εξηγήστε τη φυσική σημασία της και περιγράψτε σε πρόχειρα διαγράμματα την εξάρτησή της από τη θερμοκρασία όταν η διαδοχή φάσεων περιλαμβάνει Iso, N, SmA, Kr .

B.3.2. Ορίστε την κύρια παράμετρο τάξης της νηματικής φάσης ραβδόμορφων μορίων και περιγράψτε σε πρόχειρο διάγραμμα την εξάρτησή της από τη θερμοκρασία όταν η διαδοχή φάσεων περιλαμβάνει Iso, N, SmA, SmB, Kr .

B.3.3. Ορίστε δύο ΠΤ της SmA φάσης, εξηγήστε τη φυσική σημασία τους και περιγράψτε σε πρόχειρα διαγράμματα την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία όταν η διαδοχή φάσεων περιλαμβάνει Iso, N, SmA, Kr .

B.3.4. Περιγράψτε την τάξη που παρουσιάζει η αυτο-οργάνωση δισκόμορφων μορίων στην επικλινή κιονική φάση Col_{hd} .

B.3.5. Σχεδιάστε σε πρόχειρα διαγράμματα την εξάρτηση της U_e (= ηλεκτρική ενέργεια ανά μονάδα όγκου) ενός N ΥΚ από τη γωνία θ που σχηματίζει ο κατευθυντής με τη διεύθυνση εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου για την περίπτωση (α) θετικής και (β) αρνητικής διηλεκτρικής ανισοτροπίας $\Delta\chi_e$.

B.3.6. Σχεδιάστε σε πρόχειρα διαγράμματα την εξάρτηση της U_e (= ηλεκτρική ενέργεια ανά μονάδα όγκου) ενός N ΥΚ από το **συνημίτονο** ($\cos a$) της γωνίας a που σχηματίζει ο κατευθυντής με τη διεύθυνση εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου για την περίπτωση (α) θετικής και (β) αρνητικής διηλεκτρικής ανισοτροπίας $\Delta\chi_e$.

B.3.7. Σε κάποια θερμοκρασία T , η κύρια παράμετρος τάξης S ενός απολικού νηματικού ΥΚ έχει την τιμή 0.48. (α) Να βρεθούν για τη θερμοκρασία αυτή οι μέσες τιμές $\langle \cos \theta \rangle$ και $\langle \cos^2 \theta \rangle$, όπου θ η γωνία του κύριου μοριακού άξονα με τον κατευθυντή. (β) Πώς αναμένεται να μεταβληθούν οι μέσες τιμές αυτές αν η θερμοκρασία μεταβληθεί σε $T' < T$;

B.3.8. Στη θερμοκρασία T , η κύρια παράμετρος τάξης S ενός απολικού νηματικού ΥΚ έχει την τιμή 0.52. (α) Να βρεθούν για τη θερμοκρασία αυτή οι μέσες τιμές $\langle \sin \theta \rangle$ και $\langle \sin^2 \theta \rangle$, όπου θ η γωνία του κύριου μοριακού άξονα με τον κατευθυντή. (β) Εξηγήστε πώς αναμένεται να αλλάξουν οι μέσες τιμές αυτές αν η θερμοκρασία μειωθεί σε $T' < T$;

B.3.9. Αν το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό νηματικού ΥΚ με $\chi_{e,\perp} / \chi_{e,\parallel} = 0.8$ σχηματίζει γωνία 45° με τον κατευθυντή: (α) Να βρεθεί η γωνία θ_p που σχηματίζει το διάνυσμα της ηλεκτρικής πόλωσης με τον κατευθυντή. (β) Πως θα μεταβληθεί η θ_p όταν μειωθεί η θερμοκρασία του ΥΚ; (Αιτιολόγηση). (γ) Ο παραπάνω ΥΚ είναι θετικής ή αρνητικής διηλεκτρικής ανισοτροπίας; (Αιτιολόγηση).

B.3.10. Σε επίπεδη στρώση νηματικού ΥΚ, με ομοιόμορφο προσανατολισμό του κατευθυντή στο επίπεδο της στρώσης, προσπίπτει κάθετα δέσμη φωτός μήκους κύματος $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$ που είναι γραμμικά πολωμένο έτσι ώστε το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου να σχηματίζει γωνία 45° με τον κατευθυντή. Αν η διπλοθλαστικότητα του ΥΚ έχει την τιμή $\Delta n = 0.15$ πόσο πρέπει να είναι το πάχος d της στρώσης ώστε η εξερχόμενη δέσμη να είναι κυκλικά πολωμένη;

B.3.11. Νηματικός ΥΚ που έχει μαγνητική ανισοτροπία $\chi_{\parallel}^{(m)} - \chi_{\perp}^{(m)} = 0.2(\chi_{\parallel}^{(m)} + \chi_{\perp}^{(m)})$ τίθεται σε μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} που σχηματίζει γωνία $\pi/6$ με τον κατευθυντή \mathbf{n} . Να βρεθεί η γωνία που σχηματίζει με τον κατευθυντή το διάνυσμα της παραγόμενης μαγνήτισης \mathbf{M} .

Κεφάλαιο 4^ο – Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των Φυσικών Ιδιοτήτων

B.4.1. Εξηγήστε πως είναι (αν είναι) δυνατό να εκτιμηθούν οι διαστάσεις των ραβδόμορφων μορίων από τους δακτυλίους σκέδασης ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος σε μη προσανατολισμένο νηματικό δείγμα.

B.4.2. Εξηγήστε ένα τρόπο με τον οποίο θα μπορούσε να μετρηθεί πειραματικά το πάχος των μοριακών στρωμάτων ενός SmA ΥΚ

B.4.3. Σχεδιάστε τη μορφή της κατανομής σκεδαζόμενων ακτινών X από προσανατολισμένο δείγμα SmA ΥΚ και εξηγήστε πως μπορεί να προσδιοριστεί από αυτήν το

πάχος των μοριακών στοιβάδων του ΥΚ και η μέση απόσταση γειτονικών μορίων που βρίσκονται στην ίδια στοιβάδα.

B.4.4. Σε θερμοκρασία T , μείγμα δύο χειρόμορφων νηματικών διαφορετικού βήματος $p_1 = 400\text{nm}$ και $p_2 = 700\text{nm}$, παρουσιάζει βήμα έλικας $p_c = 500\text{nm}$ όταν η σχετική συγκέντρωση των δύο συστατικών έχει την τιμή c . (α) Υπό ποια γωνία σε σχέση με τον άξονα της έλικας θα παρουσιάζει το μείγμα αυτό επιλεκτική ανάκλαση στο μήκος κύματος $\lambda = 450\text{nm}$; (β) Περιγράψτε πώς θα ήταν δυνατό (π.χ. μεταβάλλοντας γωνία παρατήρησης, T , c , συνδυασμό...) να εμφανιστεί επιλεκτική ανάκλαση σε μήκος κύματος $\lambda' = 550\text{nm}$;

Κεφάλαιο 5^ο – Τεχνολογία των ΥΚ και Σημασία τους στη Βιολογία

B.5.1. Σχεδιάστε πρόχειρα δύο διαγράμματα χρονικής απόκρισης νηματικής ηλεκτρο-οπτικής κυψελίδας που προορίζεται για προβολή δεδομένων και ορίστε πλήρως τις ποσότητες που αντιστοιχούν στους άξονες.

B.5.2. Σε ηλεκτρο-οπτική κυψελίδα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί νηματικός ΥΚ, διπλοθλαστικότητας $\Delta n = 0.15$, σε στρώση που παρεμβάλλεται μεταξύ παράλληλων επίπεδων πλακιδίων πολωτή-αναλυτή με διασταυρωμένες τις διευθύνσεις πόλωσης του φωτός. Πόσο πρέπει να είναι το ελάχιστο πάχος της στρώσης ώστε να έχουμε την μέγιστη δυνατή διέλευση φωτός μήκους κύματος $\lambda_0 = 550\text{nm}$ όταν ο κατευθυντής είναι παράλληλος στο επίπεδο των πλακιδίων;

B.5.3. Σε ηλεκτρο-οπτική κυψελίδα χρησιμοποιείται νηματικός ΥΚ, διπλοθλαστικότητας $\Delta n = 0.15$, σε στρώση που παρεμβάλλεται μεταξύ παράλληλων επίπεδων πλακιδίων πολωτή-αναλυτή με διασταυρωμένες τις διευθύνσεις πόλωσης του φωτός. Το ελάχιστο πάχος της στρώσης ώστε να έχουμε την μέγιστη δυνατή διέλευση φωτός μήκους κύματος λ_0 όταν ο κατευθυντής είναι παράλληλος στο επίπεδο των πλακιδίων έχει τιμή d . Αν η διπλοθλαστικότητα ήταν $\Delta n' = 0.01$ ποια θα ήταν η αντίστοιχη τιμή d' του ελάχιστου πάχους του πλακιδίου, για το ίδιο λ_0 ; (Τα d , λ_0 θεωρούνται γνωστά).

B.5.4. Σε ηλεκτρο-οπτική κυψελίδα χρησιμοποιείται νηματικός ΥΚ, διπλοθλαστικότητας $\Delta n = 0.15$, σε στρώση που παρεμβάλλεται μεταξύ παράλληλων επίπεδων πλακιδίων πολωτή-αναλυτή με διασταυρωμένες τις διευθύνσεις πόλωσης του φωτός. Το ελάχιστο πάχος της στρώσης ώστε να έχουμε την μέγιστη δυνατή διέλευση φωτός μήκους κύματος λ_0 όταν ο κατευθυντής είναι παράλληλος στο επίπεδο των πλακιδίων έχει τιμή d . Αν η διπλοθλαστικότητα μεταβληθεί σε $\Delta n' = 0.17$, ποιο είναι το μήκος κύματος λ_0' του φωτός που θα παρουσιάσει μέγιστη διέλευση αν διατηρήσουμε αμετάβλητο το πάχος d της στρώσης του ΥΚ; (Τα d , λ_0 θεωρούνται γνωστά).

B.5.5. Σχεδιάστε πρόχειρα (i) διάγραμμα απόκρισης στην εφαρμοζόμενη τάση V ηλεκτρο-οπτικής κυψελίδας νηματικού ΥΚ που προορίζεται για προβολή δεδομένων και (ii) διάγραμμα της χρονικής απόκρισης της ίδιας κυψελίδας μετά την άρση της εφαρμοζόμενης τάσης. Ορίστε πλήρως τις ποσότητες που αντιστοιχούν στους άξονες των διαγραμμάτων και σημειώστε ενδεικτικές τιμές.