

ZGODOVINA RAZISKOVANJA TEKOČIH KRISTALOV (4. del)

Stanislav Južnič*

The history of liquid crystals research (Part 4)

ABSTRACT

The changes in the description of the liquid crystals was investigated that followed the research with physical methods in the beginning of the 20th century. The other sort of changes followed the use of the (thermotropic) liquid crystals as one of the most sophisticated technologies in the second part of the 20th century. Finally, the next stage of changes would be caused by the research of (lyotropic) liquid crystals in biochemistry, into which they are returning nowadays after more than a century of research in the solid state physics.

A special concern was put on the research done in the Habsburg monarchy and in Ljubljana as a part of it. It is claimed that exceptionally quick acceptance of the early scientific research of the crystallography in Habsburg monarchy and in Carniola was connected with the mining industry in those areas. Some main researches leading to the discovery of the liquid crystals were performed in Habsburg monarchy. That research tradition was connected with the success of the contemporary research in Ljubljana of the phase transitions, especially with NMR, that influenced the modern description of liquid crystals.

POVZETEK

Raziskoval sem spremembe v opisu tekočih kristalov po raziskovanjih s fizikalnimi metodami na začetku 20. stoletja. Druga vrsta sprememb je sledila uporabi (termotropnih) tekočih kristalov kot eni najbolj naprednih tehnologij v drugi polovici 20. stoletja. Predvidevam, da bo naslednja stopnja sprememb sledila z raziskovanjem (liotropnih) tekočih kristalov znotraj biokemije, kamor se danes vrača po stoletju raziskovanj v fiziki trdne snovi.

Posebno pozornost posvečamo začetkom raziskovanja kristalov v habsburški monarhiji in v Ljubljani. Dokazujemo, da je bil hiter sprejem zgodnjega znanstvenega raziskovanja kristalov v habsburški monarhiji in na Kranjskem povezan z rudarjenjem v teh krajih. Pokazali smo, da so bile prav v habsburški monarhiji opravljene nekatere poglobljene raziskave, ki so pripeljale do odkritja tekočih kristalov. Prvič v zgodovini pisju smo dokazali, da je takšno raziskovalno tradicijo mogoče povezati z uspehi sodobnega raziskovanja faznih prehodov v Ljubljani, še posebno z NMR, ki so veliko prispevali k sodobnemu poznavanju tekočih kristalov.

7 Tretje obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1922-1933)

Tretje obdobje raziskovanja tekočih kristalov je bilo morda najbolj plodno pred vzponom v šestdesetih letih. Razvili so kvantitativno teorijo in raziskali vplive zunanjih sil in polj na tekoče kristale.¹

Izkazalo se je, da sicer prepričljiva Bornova teorija napoveduje napačne rezultate, saj je napovedovala feroelektričnost vseh tekočih kristalov, fazni prehodi pa bi morali biti drugega reda. Vendar feroelektričnih tekočih kristalov niso odkrili pred letom 1963, tako da so bili raziskovalci leta 1933 prepričani, da so vse mezomorfne faze organske in diamagnetne.² Zocherjeva sodelavca iz Berlina-Dahlema, L. Ebert in H. von Hartel, sta s poskusi zavrnila Bornovo domnevo o temeljni vlogi dipolov pri anizotropiji tekočih kristalov. Kvalitativno sta potrdila Oseenovo teorijo anizotropnih kapljev, po kateri je potencialna energija molekule odvisna od njene orientacije.³

Leta 1926 sta Frederiks in Aleksandra Nikolajevna Repeva v Sankt Petersburgu opisala štiri vrste sil, ki delujejo na nematik:

- površinske sile, ki omogočajo premikanje na steklu in se manjšajo od središča nematika proti obodu
- kontaktne sile notranjih polj, ki jih povzročajo dipoli ali multipoli
- sile magnetnega polja
- sile trenja.

Jeseni 1927 je Frederiks začel sodelovati z Valentino Vasiljevno Zolino. V začetku leta 1929 sta bila povabljeni na 54. kongres ameriške elektrokemijske družbe v Torontu, vendar sta tja poslala le svojo razpravo v objavo. V tem času so jima zmanjkali tekoči kristali za poskuse, ki sta jih nabavila v Nemčiji, tako da se je s pomočjo Tehnološkega instituta v Sankt Petersburgu Zolina morala sama priučiti sinteze. Sprva sta Frederiks in Zolina menila, da njune meritve potrjujejo Bosovo teorijo rojev s Kastovimi in Oseenovimi popravki, ki jo je kritiziral Zocher.⁴ Oseen je dopolnil Bosovo teorijo po letu 1921 in še posebej leta 1929 s prvim opisom tekočih kristalov kot zvezne snovi (kontinuov), tudi ob upoštevanju vpliva zunanega polja.⁵

Leta 1931 sta Frederiks in Zolina zavrnili Bornovo in prav tako Bosovo teorijo, pri čemer je že imel na razpolago tudi koncept disperzijske interakcije, ki ga je F. London izdelal leta 1929 na osnovi Van der Waalsovih sil. Trdila sta, da imamo pri zelo majhnih predlaganih

* Dr. Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehniške fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1999 tudi doktoriral.

1 Kelker, 1973, 1
 2 Föigt, 1933, 959
 3 Saupé, 1998, 408; Ebert, Hartel, 1927, 788, 790; Zocher, 1927, 293
 4 Sonin, 1995, 65-77
 5 Šved Carl Wilhelm Oseen (1878-1944) je bil rojen v mestu Lund na jugu Švedske v družini ravnatelja gimnazije. Leta 1900 je diplomiral v domačem mestu iz vprašanj mehanike in hidrodinamike. Nato je odšel za leto dni v Göttingen, kjer je poslušal predavanja Kleina in Hilberta. Po vrnitvi v Lund je doktoriral in leta 1907 postal profesor matematike in mehanike v Uppsali, kjer je anizotropne kapljevine in orientacijo nematkov v električnih poljih raziskoval tudi Ingve (Yngve) Björnstahl (Kelker, 1973, 33, 39; Sonin, 1988, 203; Blinov, Chigrinov, 1996, XIII). Leta 1921 je Oseen postal član Nobelove komisije za fiziko, leta 1933 pa se je zaposlil na Nobelovem inštitutu v Stockholmu. Oseenove rezultate je pozneje uporabil Anglež F. C. Frank v svoji teoriji kontinuov, ki je danes eden temeljev opisa tekočih kristalov. Frank je leta 1958 nezveznost v orientaciji, ki jo je opazil že Grandjean in za njim Friedel leta 1922, imenoval disklinacijo po starogrški besedi *kline* za nagib (Blinč, Žekš, 1974, 127, 130; De Gennes, 1974, 124; Slavinec, 1999, 18).

prostorninah rojev opraviti že kar z molekulami samimi.⁶ Frederiks se je zavzel za teorijo tekočega kristala kot zvezne snovi, podobno kot pozneje Zocher. Leta 1933 je Frederiks objavil teorijo po njem imenovanega prehoda, ki je postal temelj delovanja tekočih kristalov v sodobnih elektronskih prikazovalnikih.⁷ Po Bernalovem mnenju na kongresu Faradayeve družbe leta 1933 je Frederikov referat o tekočih kristalih v polju vseboval odločilne poskuse za razumevanje tekočih kristalov, saj je dotlej prevladovalo mnenje, da električno polje sploh ne deluje na smektike.⁸ Frederiks je po Lehmannu tudi prvi raziskoval deformacije tekočih kristalov.⁹

Tudi nasprotniki tekočih kristalov so »brusili« svoje argumente. Tako je Tammann ugotavljal, da je opis narave s tremi agregatnimi stanji nezadovoljiv, saj mnoge snovi, med njimi steklo, lahko obstajajo v več trdnih agregatnih stanjih. S termodinamskega in atomističnega stališča ni tako bistvena zmožnost upiranja deformaciji, temveč predvsem dejstvo, da so v kristalih vsaj nekatere lastnosti odvisne od smeri. Tako so izotropna stanja med seboj zvezno prehodna in se delijo na pline, kapljevine in stekla (podhlajene kapljevine), anizotropna pa so različne vrste kristalov z značilnimi prostorskimi mrežami. Antično razdelitev snovi glede na človeška čutila vida in otipa je prilagodil odkritjem procesov termodinamike in delovanju atomov, ki niso neposredno dostopni človeškemu čutilom. Nasprotoval je Lehmannovim kapljicam molekul v koncentričnih plasteh z medsebojno vzporednimi longitudinalnimi osmi in tudi Bosovi teoriji rojev. Ponujal je klasično teorijo, v kateri anizotropijo povzroča dvokomponentnost snovi, ko ena komponenta že kristalizira, druga pa ostane še kapljevina. Poleg stroge definicije kristala se je Tammann zavzemal tudi za strogo definicijo kapljevine, ki tvori površino in jih je mogoče deformirati z zelo majhnimi silami. Tammannovo in tudi

Ostwaldovo definicijo kristalov je Lehmann seveda zavračal.¹⁰

Kritike obstoja tekočih kristalov je omejilo uveljavljanje liotropnih tekočih kristalov kot termotropnim enakovrednih faz po Ambronovem predlogu kmalu po Reinitzerjevem odkritju leta 1888. Liotropni tekoči kristali nastanejo, ko se organski trdni kristal raztopi v vodi ali v drugih polarnih ali nepolarnih topilih in je koncentracija raztopine dovolj visoka. Pri termotropnih fazah se začetna ureditev kristalov delno uniči z naraščajočo temperaturo, pri liotropnih pa do tega pride pri navadni temperaturi zaradi interakcij med topilom in kristalom. Medtem ko so termotropni tekoči kristali trdno pakirane molekule, palice ali diski, imajo liotropni različne oblike, večinoma opredeljene z njihovo kemijsko strukturo. Liotropni tekoči kristali vsebujejo najmanj dve različni vrsti molekul,¹¹ kar pa ni izključujoča lastnost za obstoj tekočih kristalov, kot se je zdelo Tammannu¹² in raziskovalcu liotropnih faz Quinckeu.

7.1 Friedel v Parizu in Strasbourgu

Leta 1922 je Friedel objavil zapletenejšo, bolj dinamično zasnovano razvrstitev tekočih kristalov, ki je temeljila na faznih prehodih. Iz amorfne ali izotropne oblike nastane z ostrim prehodom vmesna mezomorfna faza brez urejenosti dolgega dosega. V tej fazi snov teče kot tekočina. Imenoval jo je nematsko¹³ in jo razdelil na navadni nematski in holesterični tip. Po ponovnem ostrem prehodu snov preide v smektično¹⁴ mezomorfno fazo, ki izgubi sposobnost sukanja polarizacijske ravnine svetlobe. Z naslednjim ostrim prehodom snov preide v eno ali več kristalnih oblik. Med tremi osnovnimi vrstami tekočih kristalov je nematska najmanj, smektična pa najbolj urejena.¹⁵

Friedel je kot fizik objavil veliko računov za opis optike mezomorfne faze, medtem ko je, denimo, Reinitzer 34

6 Kelker, 1973 25; Sonin, 1995, 86. Fritz London (1900-1954) je bil rojen v Wroclawu. Bil je starejši brat Heintza Londona (1907-1970), rojenega v Bonnu. Fritz je študiral v Münchnu in je med letoma 1928-1933 raziskoval na berlinski univerzi. Leta 1933 je odšel v Anglijo, kjer se mu je tri leta pozneje pridružil tudi brat Heintz.

7 Sonin, 1988, 172, 204-205. Vsevolod Konstantinovič Frederiks (Freedricksz, 1885-1943) je bil rojen v Varšavi v družini visokega uradnika. Njegov polstric baron V. B. Frederiks (1838-1927) je bil dvorni minister zadnjega ruskega carja. Oče Konstantin Pavlovič (1857-1918), ki je sodeloval v turških vojnah, je bil kmalu po Vsevolodovem rojstvu postavljen za namestnika gubernatorja Nižjega Novogoroda, od koder je bil zaradi političnih spletk odstranjen leta 1907. Vsevolod je študiral na univerzi v Ženevi in leta 1909 doktoriral z raziskavo temperature odvisnosti upogiba kovin pri Švicarju Charlesu Eugenu Guyu (1866-1942), profesorju na politehniku v Zürichu od leta 1894 in na univerzi v Ženevi med letoma 1900-1930. Bil je član pariške akademije od leta 1929, sodeloval pa je tudi na Solvayevih kongresih. Guy je raziskoval polarizacijo kristalov že pri svojem doktoratu na univerzi v Ženevi, vendar pozneje ni več raziskoval trdne snovi. Frederiks je bil med letoma 1910-1914 Voigtov asistent v Göttingenu. V tem času je Voigt že objavil nekaj del v podporo tekočim kristalom. Leta 1914 je Frederiks postal Hilbertov asistent za fiziko namesto Alfreda Landeja. Zaradi vojnih razmer je Hilbert plačeval Frederiksovo delo z lastnim denarjem. Po vojni se je leta 1918 Frederiks vrnil v Moskvo. Leta 1917 se je poročil s sestro slovitega skladatelja Dmitrija Šostakoviča. Po letu 1924 je Frederiks vodil raziskovanja tekočih kristalov na univerzi v Sankt Petersburgu, dokler ni bil 20.10.1936 zaprt med Stalinovimi čistkami. V zaporu sta skupaj z L. S. Polakom sestavil tudi razpravo o tekočih kristalih, ki pa je bila objavljena komaj pol stoletja pozneje. Kljub Frederiksovi tragediji je leningrajska šola raziskovanja tekočih kristalov konec 1930-ih in v začetku 1940-ih let znova prodrla z deli Frederiksovega študenta Viktorja Nikolajeviča Cvetkova, ki je bil rojen v Sankt Petersburgu leta 1910. Cvetkov je svoja dela objavljaj celo med nemškimi obleganjem Leningrada leta 1942 (Sonin, 1988, 195; Sonin, 1995, 5-9, 13, 27-28, 40-41, 60, 121, 128; Servos, 1996, 332; http://www.itri.loyola.edu/displays/c2_s3.html, 1).

8 Sonin, 1995, 84

9 Vill, 11; Lehmann, 1900, 680

10 Tammann, 1925, 1, 288-292; Lehmann, 1900, 698, 701

11 Petrov, 1999, XXI; Hendrix, Lavelut, 1988, 233

12 Tammann, 1925, 292; Kelker, 1988, 31

13 Starogrški izraz »nema« pomeni nit. Naziv je povezan s številnimi črnimi nitmi, ki so jih Friedel in drugi zgodnji raziskovalci opazili pod mikroskopom zaradi napak v zgradbi tekočega kristala. Friedlova raziskovanja defektov v tekočih kristalih iz leta 1922 so nadaljevali šele pol stoletja pozneje (Blinc, Žekš, 1974, 260; De Gennes, 1974, 7; Brinkman, Cladis, 1982, 48; Vilfan, 1984, 180; Plach, Breddels, Rieger, 1992, 186). Namesto nazivov »nematični« in »holesterični« (Vilfan, 1984) danes uporabljamo imena »nematski« in »holesterični«. »Holesterični« tekoči kristali so dobili ime po spojini holesterola, v katerih so jih najprej opazili.

14 Starogrški izraz »smegma« pomeni milo. Izraz smektik uporabljamo še danes, čeprav tudi za spojine, ki so zelo različne od tradicionalnih mil (Skoulios, Guillon, 1988, 318).

15 Kahn, 1982, 71; Friedel, 1922, 276-277

let pred njim računal le kote med ploskvami kristala. Friedel je na konec svoje razprave priložil še 32 fotografij, podobno kot je to v svojih delih počel Lehmann, ne pa Reinitzer.

Leta 1931 je Vorländer ostro kritiziral Friedlove predloge. Vorländer ni hotel sprejeti razlik med nematsko in smektično fazo. Podobno kot pred njim Lehmann je trdil, da obstaja še veliko »vmesnih stanj«. ¹⁶ Smektično fazo je Vorländer imenoval »Bz« (*fließende, schleimig, flüssige Krystalle* pri Lehmannu), nematsko pa »Pl« (*tropfbar flüssige* pri Lehmannu). ¹⁷ Tako kot Friedel v svojih kritikah Lehmanna tudi Vorländer ni znal ločiti znanstvene razprave od narodnostne nestrpnosti. Vorländer je menil, da povsem zadostuje Lehmannova delitev tekočih kristalov na tekoče in na židke kapljevine. Kljub njegovi kritiki je Friedlov model ostal v veljavi štiri desetletja, Friedlove nazive za različne faze tekočih kristalov pa uporabljamo še danes. ¹⁸ Friedel je razrešil tudi zmedo zaradi podobnosti med smektično in holesterično fazo. Dokazal je, da je podobnost omejena le na posamezne makroskopske pojave, medtem ko je na molekularni ravni holesterična faza veliko bolj podobna nematski kot smektični. ¹⁹

V tretjem obdobju raziskovanja so fiziki začeli tekoče kristale raziskovati predvsem s sipanjem rentgenskih žarkov. Obdobje se je tudi končalo s preglednimi deli vodilnih raziskovalcev kristalov z rentgenskimi žarki. Ewald ²⁰ je v posebni številki vodilne kristalografske revije *Zeitschrift für Kristallographie* še pred nacističnim prevzemom oblasti leta 1931 organiziral pisno razpravo s sodelovanjem vodilnih raziskovalcev tekočih kristalov, med njimi tudi Ornsteina. Izmenjava mnenj se je nadaljevala tri leta pozneje, ²¹ ko je sir W. H. Bragg vodil srečanje Faradayevega društva, posvečenega tekočim kristalom in anizotropnim raztopinam z uvodnim referatom Oseena. ²² Za uspeh srečanja je v veliki meri poskrbel Bernal, ²³ ki je nekaj mesecev prej obiskal Frederiksov laboratorij v Sankt Petersburgu in ga povabil k sodelovanju. ²⁴ Čeprav se Frederiks in sodelavci niso

osebno odpravili v London, so poslali svojo razpravo in tako nadaljevali plodno sodelovanje med vzhodom in zahodom pri raziskovanju tekočih kristalov. Srečanja so se udeležili predvsem Britanci in Nemci, sorazmerno malo pa je bilo Francozov. Oseen je menil, da večina fizikov verjame, da tekočih kristalov ne tvorijo kemijske valenčne sile, temveč molekulske sile, ki niso elektrostatske narave. Podprl je Vorländerjevo trditev, da vsebujejo nematske molekule vsaj po en nesimetričen atom ogljika, ki povzroča optično rotacijo po tridimenzionalnem tetraedrskem modelu vezave, ki sta ga Van't Hoff in Le Bel izdelala leta 1874. ²⁵

Vorländer je pojasnil svoj pojem »mešana dimenzija«, ki se je uredniku *Z. Kristallographie* zdel dovolj nenavaden, da mu je dodal velik klicaj. Vorländer je trdil, da gre za bistveno lastnost tekočih kristalov, pri katerih prevlada vsaj ena dimenzija in tvori ustrezen tip molekule. ²⁶ Bernal je v razpravi po Vorländerjevem predavanju menil, da do razlike v številu mezofaz po Friedlovem in Vorländerjevem opazovanju prihaja zaradi nenatančne opredelitve pojma mezofaza. ²⁷

Ornstein je menil, da vsebuje roj okoli 10^5 molekul. ²⁸ Roje je opisal po vzoru na Langevinovo teorijo feromagnetizma, medtem ko je Zocher v Pragi razvil teorijo distorzije. ²⁹ Roji so bili videti kot kristali s to razliko, da niso bili konstantni, temveč so si molekule izmenjevali z okoljem. Obenem so bili roji podobni tudi molekulam, čeprav jih zaradi njihove velikosti ni bilo mogoče opisati s statistiko Brownovega gibanja. Roji so dobro opisovali motnost tekočega kristala pri sipanju svetlobe, nepričakovano velike vplive električnih in magnetnih polj ter orientacijo do globine nekaj stotink mm ob stiku s podlago (steklom). Z roji je bilo mogoče pojasniti tudi dvojni lom, diamagnetizem in dielektrično anizotropnost tekočih kristalov. Vendar ne teorija rojev ne distorzijska hipoteza nista opisovali smektikov. ³⁰

Bernal je menil, da je teorija rojev le učinkovita delovna hipoteza, ki ni utemeljena na lastnostih molekul in ni

16 Vorländer, 1933, 912, 914

17 Kelker, 1973, 28; Kelker, 1988, 27

18 Sonin, 1988, 130-131; http://www.lci.kent.edu/lc_history.html, 2

19 Friedel, 1922, 273; Blinc, Žekš, 1974, 260-261

20 Paul Ewald je bil rojen v Berlinu leta 1888. Študiral je na univerzah v Cambridgeu, Göttingenu in Münchnu. Med letoma 1921-1937 je poučeval na politehnični šoli v Stuttgartu. Nato je Nemčijo zapustil in med letoma 1937-1939 raziskoval v Cambridgeu, med letoma 1939-1949 na Kraljevem kolidžu v Belfastu, kjer je leto prej učil Andrews, in nato do leta 1957 na politehničnem inštitutu v Brooklinu. Med letoma 1960-1963 je bil predsednik Mednarodne zveze kristalografov.

21 Rinne, 1933, 1016

22 Kelker, 1973, 1. William Henry Bragg (1862-1942) je študiral v Cambridgeu pri J. J. Thomsonu, kjer je bil leta 1884 tretji *wrangler* pri matematičnem izpitu. Med letoma 1885-1908 je bil profesor matematike in fizike na univerzi Adelaidi v Avstraliji, kjer je sodeloval tudi z Rutherfordom in je šele leta 1905 objavil prve rezultate poskusov. Nato se je vrnil v Anglijo in predaval med letoma 1909-1915 na univerzi v Leedsu in do leta 1923 na Londonski univerzi, dokler ni prevzel položaja profesorja in direktorja RI, kot so bili pred njim grof Rumford, Davy, Faraday, Tyndall in Dewar. Leta 1915 je za raziskovanje strukture kristalov z rentgenskimi žarki dobil Nobelovo nagrado skupaj s sinom W. L. Braggom. Leta 1920 je bil povzdignjen v viteški stan, leta 1935 pa je postal predsednik RS.

23 John Desmond Bernal (1901-1971) je bil rojen na Irskem. Leta 1922 je končal univerzo v Cambridgeu in nato med letoma 1923-1927 raziskoval v RI v Londonu, do leta 1937 na univerzi Cambridge, pozneje pa je bil profesor na londonski univerzi. Med letoma 1963-1966 je bil predsednik Mednarodne zveze kristalografov. Zavzemal se je za mir in je s knjigo *Socialna vloga znanosti* leta 1939 zasnoval »znanost o znanosti«.

24 Sonin, 1995, 75

25 Oseen, 1933, 883; Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 21. Joseph Achille le Bel (1847-1930) je bil nečak mineraloga Jeana Baptista Boussingaulta (1802-1887) in dedič velikega premoženja. Van't Hoffa je srečal že kot študenta med njegovim obiskom v Parizu, do odkritja zveze med optično aktivnostjo in strukturo molekul pa je prišel neodvisno dva meseca pred njim.

26 Vorländer, 1933, 899

27 Bernal, 1933, 1064

28 Ornstein, Kast, 1933, 931

29 Zocher, 1933, 945

30 Brown, Show, 1957, 1053-1054

boljša od kakšne druge hipoteze.³¹ Še ostreje pa je teorijo rojev zavračal Zocher, ki je že na IV. nemških fizikalnih dnevih v Kissingenu med 18. in 24. 9. 1927 v rojih videl le statistično verjetnost in ne fizikalne realnosti.³²

Rinne³³ je podal poročilo o stoletju dotedanjih poimenovanj »tekočih kristalov« od Fuchsovih amorfnih snovi iz leta 1833 dalje. Amorfnost kot odsotnost oblike se mu ni zdela primerna, saj so tekoči kristali geometrično kar najbolj kompletni. Zato je Rinne predložil naziv »parakristal«, ki pa se ni prijel.³⁴ Bolj sprejemljiv je bil izraz »liotropni mezomorfizem«, ki ga je utrdil Lawrence iz Cambridgea v svoji razpravi o sistemih milo-voda.³⁵

Bernal se je zavzemal za sistematično in mednarodno usklajeno eksperimentalno raziskovanje tekočih kristalov. Sam je nadaljeval raziskovanja tekočih kristalov s sipanjem rentgenskih žarkov, ki so jih začeli objavljati G. Friedel (1922), M. de Broglie in E. Friedel (1923) ter McBain (1923) desetletje po Lauejevem odkritju. F. Friedel je dokazal plasti v nekaterih milih in smektikih.³⁶ De Broglie in Friedel sta ugotovila, da so molekule smektikov na vzporednih enako oddaljenih ploskvah, ki so jih po Grandjeanovem odkritju imenovali terase.³⁷ Bernal je objavil kristalografske meritve trdnih kristalnih faz mezomorfne snovi, ki so bile dotlej presenetljivo zanemarjane.³⁸ Menil je, da notranjo strukturo tekočih kristalov povzročajo površinske sile.³⁹ Podal je tudi izjavi, ki sta se pozneje izkazali za še posebno presenetljivi: »Čim bolj študiramo vodo, tem bolj posebne so videti njene fizikalne lastnosti.«⁴⁰ in: »Tekoči kristali v celici s svojo lastno strukturo postanejo proto-organi za mehansko in električno delovanje, ki nato tvorijo resnične organe, mišice in živce.«⁴¹

7.2 Vorländer, oče tekočokristalnih polimerov

Naziv »polimer« je prvi uporabil stalni tajnik švedske akademije Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) v analitičnem povzetku tedanje literature leta 1833.⁴² Leta 1920 je Staudinger objavil,⁴³ da zelo dolge polimerne molekule z več deset tisoči atomi res obsta-

jajo in tako polimeri niso posebno koloidno agregatno stanje, kot je domneval Skot Thomas Graham (1805-1869) 60 let pred njim. Graham je koloide imenoval za posebno vrsto snovi, ki jih v njegovem času niso poznali v kristalnih oblikah in jih z difuzijo ni mogel spraviti skozi list pergamenta.⁴⁴ Medtem ko si je Lehmann prizadeval za priznanje tekočih kristalov kot novega agregatnega stanja snovi, si je dve leti pred njegovo smrtjo Staudinger začel prizadevati za ukinitev koloidnega agregatnega stanja, ki ga je proglasil za posebno dolge molekule. Oba sta se, vsak v svoji generaciji fizikalnih kemikov, prebila skozi dolgoletne kritike do končnega uspeha.

Vorländer je že naslednje leto po Staudingerjevi objavi poskušal sintetizirati tekoče kristalne polimere. Sestavil je palice z eno, dvema ali tremi benzenovimi obroči in opazil naraščajoče temperature njihovih faznih prehodov. Poskušal je pridobiti tekočokristalne polimere, ki bi bili stabilni brez dodajanja topila. Vendar je naletel na težave, saj tališče trdnega, verižnega kristala hitro narašča s povečevanjem dolžine verige. Postopek se je posrečil šele pol stoletja pozneje W. R. Jacksonu in sodelavcem do konca leta 1971 pri Estman Kodakovih laboratorijih v Kingsportu, Tennessee.

Vorländerja lahko upravičeno imenujemo tudi očeta tekočokristalnih polimerov. Raziskovanja te vrste so sicer z njegovo smrtjo deloma zamrla, dokler se ni podjetju Du Pont posrečila prva uspešna prodaja tekočokristalnih polimerov z aromatičnimi amidnimi vlakni, ki so jih razvili v 1960-ih letih. Tekočokristalni polimeri so danes eno najbolj razvijajočih se področij znanosti materialov, saj združujejo dve področji, stoletno raziskovanje tekočih kristalov in raziskovanje polimerov, ki jih kot take bržkone niso definirali pred 1930-imi leti.⁴⁵

8 Četrto obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1933-1945)

Četrto obdobje je prineslo nove poskuse in razvoj temeljnih teorij. Na koncu tega obdobja je prišlo do

31 Bernal, 1933, 1067, 1069

32 Zocher, 1933, 1079; Zocher, 1927, 791

33 Friderich Rinne, profesor na univerzi v Freiburgu, je umrl leta 1933

34 Rinne, 1933, 1032; Brown, Shaw, 1957, 1052; Kelker, 1988, 7

35 Petrov, 1999, 7. A. S. C. Lawrence je raziskoval leta 1933 v oddelku za raziskovanje koloidov v Cambridgeu, leta 1958 pa v oddelku za kemijo univerze Sheffield

36 Petrov, 1999, 7

37 Brown, Shaw, 1957, 1048, 1107. Maurice de Broglie je bil sedem let starejši brat pozneje slavnejšega Luisa Victorja de Broglia (1892-1987), prejemnika Nobelove nagrade za fiziko leta 1929.

38 Bernal, 1933, 1032

39 Bernal, 1933, 1047

40 Bernal, 1933, 1049

41 Bernal, 1933, 1082

42 Pritikin, 1991, 15

43 Hermann Staudinger (1881-1965) je študiral pri Bayerju v Münchnu in v Halleju, kjer je leta 1903 doktoriral pri Vorländerju (Kelker, 1988, 7). Med letoma 1907-1912 je bil izredni profesor na Visoki tehnični šoli v Karlsruheju, kjer je poučeval tudi Lehmann. Med letoma 1912-1926 je Staudinger postal vodja oddelka za splošno kemijo na Politehniku v Zürichu (ETH), leta 1920 tudi profesor organske kemije (Chayut, 1993, 200; Servos, 1996, 306). Zaradi številnih nasprotnikov obstoja makromolekul je Staudinger dobil Nobelovo nagrado iz kemije za odkritja v kemiji makromolekulskih snovi šele leta 1953, ko je bil star že 72 let. Staudinger se je branil tudi z legendarno Luthrovo: »Tukaj stojim in ne morem drugače«. Vendar je Staudinger leta 1932 polimere primerjal s trdnim steklenim vlaknom in ni sprejel ideje o sukanju polimera (Pritikin, 1991, 20-22), podobno kot je tudi Lehmann ob svojem času nasprotoval teoriji rojev, čeprav je izhajala iz njegovih idej. Najpomembnejši slovenski raziskovalec polimerov je bil Anton Peterlin (1908-1993).

44 Chayut, 1993, 200; Pritikin, 1991, 16; Daniel, Audelbert, 1999, 87. Graham je naziv »koloid« skoval iz starogrške besede *kolla*, ki pomeni lepilo.

45 Donald, Windle, 1992, 2-3, 235; Jackson, 1989, 24-26

skoraj popolne prekinitve mednarodnega sodelovanja, ki je trajalo do konca vojne.⁴⁶ Zastoj po letu 1933 je morda povzročilo prepričanje po zborovanju Faradayeve družbe, da je večina raziskovalnih problemov že rešena. Raziskovanje se je deloma nadaljevalo le v Nemčiji in Sovjetski zvezi. Predvsem pa je zastalo preučevanje liotropnih tekočih kristalov, ki si je opomoglo šele v novejšem času z uporabo postopkov, že razvitih pri raziskovanju tehnološko uporabnejših terotropnih tekočih kristalov.⁴⁷

Četrto obdobje raziskovanja tekočih kristalov je prineslo tudi prve uporabe. Lilienfeld je leta 1925 opisal prvi tankoplastni tranzistor (TFT) ki so ga v 1980-ih in 1990-ih letih uporabljali v povezavi s prikazovalnikom iz zasukane nematske površine, ki jo je prvi opisal Mauguin poldrugo desetletje pred Lilienfeldom.⁴⁸ Deset let za Lilienfeldom je Marconijeva Wireles Telegraph Company v Veliki Britaniji prva patentirala uporabo tekočega kristala kot svetlobnega senzorja.⁴⁹

Čeprav je Vorländerjev model podolgovatih molekul tekočih kristalov že v preteklem obdobju izgubil fizikalni pomen,⁵⁰ je Weygand še leta 1941 skušal določiti posebne lastnosti molekul, potrebne za tvorbo faze tekočega kristala.⁵¹ Iz Vorländerjevih idej izpeljano Bosovo teorijo so sprejeli večinoma fiziki, večina kemikov in fizikalnih kemikov pa je opisovala tekoči kristal kot zvezno snov (kontinuum). Med Bosovimi kritiki je bil tudi Zocher, ki je tekoče kristale začel raziskovati leta 1927. Do konca 2. svetovne vojne je z upoštevanjem makroskopskih lastnosti tekočih kristalov razvil teorijo kontinuum na nemški Tehnični visoki šoli v Pragi, kjer so bili pol stoletja pred tem tekoči kristali tudi odkriti.⁵² Vendar sta leta 1937 na sosednji nemški univerzi v Pragi Kurt Sitte in Reinhold Fürth dokazovala, da je razlika med Zocherjevo teorijo kontinuum in splošneje sprejeto Bosovo teorijo rojev le terminološka in da se zato obe teoriji skladata pri velikih

dimenzijah rojev. Sam Zocher je menil, da obe teoriji nimata enakega fizikalnega pomena.⁵³

Fizik Peierls je leta 1935 opozoril na možnost prenehanja pozicijske in orientacijske urejenosti trdnih snovi pri določenih temperaturah. Pojav danes imenujemo Landau-Peierlsovo nestabilnost.⁵⁴ Peierls je pričakoval, da bodo termična nihanja lažje porušila periodičnost pri manjšem številu dimenzij, kot ga kažejo dvodimenzionalni tekoči kristali. Vendar kot raziskovalec trdne snovi ni dovolj dobro poznal dela Friedla in drugih zgodnjih raziskovalcev tekočih kristalov. Do stika med eksperimentalnimi raziskavami tekočih kristalov in teorijskimi raziskavami faznih prehodov je prišlo šele pol stoletja pozneje, ko so povezali Friedlova raziskovanja smektične faze tekočih kristalov s Peierlsovimi konceptom translacijske in orientacijske urejenosti z dolgim dosegom.⁵⁵

9 Peto obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1945-1974)

Po 2. svetovni vojni je bilo raziskovanje tekočih kristalov več kot desetletje povsem zapostavljeno. Zdelo se je, da je področje že povsem raziskano, zato ga večinoma niso omenjali niti v učbenikih. Izjeme so bili pomembnejši teorijski prispevki, predvsem Onsagerjeva prva teorija tekočokristalnih polimerov in nematskih palic iz leta 1949, v kateri je izločil vpliv prostornine, da bi dobil orientacijsko ureditev liotropnih tekočih kristalov.⁵⁶ Onsager je domneval, da bodo odbojne sile trdnih sredic molekul povsem zadosti za prehod iz izotropne v nematsko fazo.⁵⁷

Do ponovnega zanimanja za tekoče kristale je prišlo na različnih ravneh leta 1957 in 1958: Brown⁵⁸ in Shaw sta objavila opis tekočih kristalov z obsežnim popisom dotlej objavljenih raziskav v prestižnem glasilu Ameriškega kemijskega združenja *Chemical Reviews*

46 Kelker, 1973, 1

47 Chandrasekhar, 1977, IX; Frank, 1958; Petrov, 1999, 7-8

48 Poljak Julius Edgar Lilienfeld (1882-1963) je bil med letoma 1910-1926 profesor fizike na univerzi v Leipzigu in leta 1920 tam objavil raziskavo o elektronski emisiji v vakuumu. Raziskovanje vakuumske elektronke je nadaljeval z raziskovanjem trdne snovi. Po emigraciji v ZDA je bil direktor raziskovanja v Ergon Research Laboratory v Maldenu. Med 8.10.1926 in letom 1932 je vložil in dobil 3 patente za osnove tranzistorja s poljskim efektom kovinski oksid - polprevodnik (MOSFET). Predložil je uporabo CuS, vendar ni znano, da bi kdaj sestavil delujoč tranzistorski ojačevalnik. Leta 1935 je postal državlján ZDA (Sah, 1988 1282).

49 Vill, 14; Castellano, 1988, 389; British Patent 441,274 iz leta 1936

50 Ebert, Hartel, 1927, 787

51 Brown, Shaw, 1957, 1051. Conrad Weygand (1890-1945) je poleg Vorländerja sintetiziral največ tekočih kristalov. Po Hitlerjevem prevzemu oblasti je zapustil univerzo v Leipzigu in predaval v Ankari (Brown, Shaw, 1957, 1114; Kelker, 1977, 33)

52 Hans Zocher (1893-1965) je bil rojen v Baden-Liebensteinu. Doktoriral je leta 1920 na Institutu za fizikalno kemijo in elektrokemijo cesarja Wilhelma v Berlinu-Dahlem, kjer je leta 1930 postal profesor. Med letoma 1905-1922 je bil vodilni elektrokemik Nernst profesor na 2. kemijskem institutu v Berlinu, vendar se Zocher ni strinjal z njegovo podporo teorije rojev. Zocher je raziskoval predvsem koloidno kemijo. Med letoma 1937-1945 je bil profesor nemške Tehnične visoke šole v Pragi, kjer je nekoč poučeval tudi Reinitzer. Po vojni je vodil laboratorij za mineralogijo v Riu de Janeiru, kjer še danes ohranjajo tradicijo raziskovanja tekočih kristalov (Sonin, 1988, 108, 113, 161, 164).

53 Sonin, 1988, 164-165; Brown, Shaw, 1957, 1053

54 Slavinec, 1999. Rudolf Ernst Peierls je bil rojen leta 1907 v Berlinu. Po študiju v Berlinu, Münchnu in Leipzigu je med letoma 1929-1932 delal na Politehniku v Zürichu, med letoma 1933-1935 na univerzi v Manchesteru, med letoma 1935-1937 pa v Cambridgeu. Med letoma 1937-1963 je poučeval na univerzi v Birminghamu, med letoma 1963-1974 pa v Oxfordu. Med 2. svetovno vojno je raziskoval jedrske reakcije v Birminghamu, New Yorku in Los Alamosu. Bil je tudi pridružen član Instituta »Jožef Stefan« v Ljubljani.

55 Pindak, Moncton, 1982, 57; Brock, Birgenau, Litster, Aharony, 1989, 52.

56 Donald, Windle, 1992, 3; Saupe, 1998, XV, 6, 14. Lars Onsager je bil rojen v Oslu leta 1903. Na Norveškem je leta 1925 končal višjo tehnično šolo in začel leta 1928 poučevati na Johns Hopkins v ZDA. Leta 1935 je doktoriral na Yalu, kjer je postal leta 1945 redni profesor na Gibbsovi katedri za teorijsko kemijo in si pridobil tudi ameriško državljanstvo. Med vojno je razvil plinsko difuzno metodo za ločevanje uranovih izotopov. Med letoma 1945-1972 je bil profesor teorijske kemije na univerzi v Miamiu. Leta 1968 je dobil Nobelovo nagrado iz kemije za izpeljavo po njem imenovane enačbe medsebojnih odvisnosti veličin v nepovratnih procesih.

57 Vill, 13; Demus, 1988, 53

58 Kemik Glenn H. Brown je po raziskovanju v oddelku za kemijo univerze Cincinnati, Ohio, prešel na univerzo Kent, kjer je vodil institut za tekoče kristale med letoma 1965-1983. Umril je leta 1995.

v Washingtonu; raziskovalci so se sestali na prvem povojnem mednarodnem Faradayevem srečanju o tekočih kristalih; Frank je objavil dopolnjeno Oseenovo teorijo kontinuov;⁵⁹ Saupe⁶⁰ in Maier sta razvila molekularno teorijo nematskih tekočih kristalov brez Bornovih permanentnih dipolov. Iz zveze med strukturo molekul in točko razbistritve sta ugotovila, da so sile disperzije med močno anizotropnimi molekulami odločilni faktor za nastanek nematika. V prvem približku sta zanemarila vpliv odbojnih sil, povezan z obliko molekul,⁶¹ kar je bilo povsem nasprotno kot v desetletje starejši Onsagerjevi teoriji, ki je upoštevala le odbojne sile. Šele M. A. Cotter in W. M. Gebart sta leta 1977 objavila teorijo, ki je upoštevala sili obeh predznakov.⁶²

Razprave Faradayeve družbe o oblikah in medsebojnem delovanju makromolekul in tekočih kristalov leta 1958 so sledile četrto stoletje po podobnih razpravah iste družbe o tekočih kristalih in anizotropnih raztopinah iz leta 1933. Med tem ko naj bi prve razprave in še posebej Oseenov referat s svojo dokončnostjo zavrli nadaljnje raziskovanje, so razprave leta 1958 in Frankova dopolnitev Oseena ponovno vzbudile zanimanje za tekoče kristale, vzporedno z njihovo uporabo v gospodarstvu. Na srečanju na univerzi v Leedsu med 15. in 17. 4. 1958 so sodelovali raziskovalci iz Sovjetske zveze, Nizozemske, Francije, ZDA, Nemčije in Belgije. Nekaj raziskovalcev, ki so poročali že leta 1933, je ponovno nastopilo z referati leta 1958, med njimi Bernal in Lawrence, ki sta nekaj časa oba raziskovala na univerzi Cambridge v Angliji.

Sredi 1960-ih let je Brown organiziral celo vrsto znanstvenih konferenc. Ustanovil je tudi Institut za tekoče kristale pri državni univerzi v Kentu, ki ga je vodil od leta 1965 do upokojitve leta 1983. Leta 1965 je ustanovil Mednarodno združenje za tekoče kristale, katerega prvo srečanje naslednje leto je privabilo 50 raziskovalcev. Danes ima združenje več kot 1000 članov iz okoli 50 držav in organizira srečanja vsako drugo leto.⁶³

Leta 1962 je Gray izdal prvo monografijo o tekočih kristalih v angleškem jeziku. S tem je zapolnil vrzel, zaradi katere v preteklih obdobjih študentje v ZDA niso zvedeli niti za obstoj tekočih kristalov.⁶⁴ Gray je v prvem delu svoje raziskovalne poti od leta 1953 do začetkov industrijskih raziskav leta 1968 sintetiziral še več tekočih kristalov kot sam Vorländer, ki mu pripisujejo nad 2000 sintez.⁶⁵

10 Šesto obdobje raziskovanja tekočih kristalov po letu 1974

10.1 Feroelektrični smektiki

Šesto obdobje zaznamuje industrijska uporaba tekočih kristalov, ki se ponujajo tudi kot nadomestilo za katodne elektronke stoletje in četrto po njihovem izumu. Če prejšnja obdobja raziskovanja elektrooptičnih lastnosti tekočih kristalov imenujemo »preizkušanje moči«, potem so 1970-a leta po objavi poročil Heilmeyerjeve skupine časa »neurja« s študijem nematikov za tehnološko uporabo.

Zadnje obdobje, ki smo mu priča še danes, je doba »kolonizacije« s široko zastavljenim raziskovanjem novih elektrooptičnih pojavov v feroelektričnih tekočih kristalih.⁶⁶ Pojav spontane polarizacije, ki so ga pozneje imenovali feroelektričnost, in prehod, ki so ga pozneje imenovali »reentranten«, je kmalu po prvi svetovni vojni odkril Valasek v rochellski (ali Seignettovi) soli pri doktorskem delu na univerzi Minnesota. Sol se imenuje po farmacevtu Pierru Seignettu iz francoskega mesta La Rochelle, ki jo je odkril med letoma 1655-1675. Spojina se je dolgo uporabljala v zdravilne namene. Leta 1880 sta brata Curie odkrila njene piezoelektrične lastnosti za uporabo v industriji. Nenavadne lastnosti rochellske soli je opisal tudi Pockels leta 1894. Fazni prehod v rochellski soli ter v mešanici nikotina in vode so leta 1969 poimenovali »reentrantni« po raziskavah Patricije E. Cladis in so o njem objavili že več kot 1000 razprav.⁶⁷

Vendar je v dobi recesije ameriška industrija potrebovala kar nekaj desetletij, da je ugotovila uporabnost Valasekovega odkritja. Medtem je sam Valasek že zdavnaj zapustil to raziskovalno področje. O feroelektričnih smektikih je poročal Williams z RCA v Princetonu leta 1963. Odkrila bi jih lahko že Vorländerjeva skupina v Halleju leta 1909 ali 1911, vendar tedaj še niso poznali koncepta feroelektričnosti. M. E. Huth je v svojem doktoratu pri Vorländerju v Halleju leta 1909 sicer opazoval fazni prehod med smektikom C* in smektikom A in opisal mikroskopsko sestavo feroelektrika. Vendar tedaj še niso poznali porazdelitev molekul v smektiku in tako nihče ni opazil njegovih feroelektričnih lastnosti.⁶⁸ Če bi do odkritja prišlo, bi nekaj let pozneje dodatno podprlo Bornovo teorijo.

59 Vill, 13; Crawford, Žumer, 1996, 1. Anglež F. C. Frank je bil leta 1958 profesor na univerzi v Bristolu.

60 Wilhelm Maier je bil svetovalec Alfreda Saupeja pri njegovi disertaciji (*Diplomarbeit*) na univerzi v Karlsruheju leta 1958. Oba sta bila študenta Wilhelma Kasta v Halleju in v Freiburgu. Kast je do leta 1933 kot Rockefeller fellow delal v Ornsteinovem inštitutu. Med letoma 1937-1945 je Kast raziskoval v Halleju, kjer je leta 1944 pri njem habilitiral Maier. Saupe je bil rojen leta 1925 v Badenweilerju, kjer je bil njegov oče lastnik hotela z zdravilnimi toplimi vreli. Po mobilizaciji v nemških letalskih enotah je med letoma 1945-1948 delal v Angliji kot vojni ujetnik. Med letoma 1949-1955 je študiral na Albert-Ludwigovi univerzi v Freiburgu. Kemijo ga je učil Staudinger. Saupe je doktoriral leta 1958 in nato nekaj let raziskoval tekoče kristale in meril konstante elastičnosti. Leta 1961 se je zaposlil na Institut für Electrowerkstoffe, kjer je sodeloval tudi z Maierjem in postal njegov asistent na univerzi v Freiburgu. Tam je uporabljal NMR za analizo spektrov nematikov. Maier se je leta 1965 ponesrečil v morju, ko se je, čeprav neplavalec, ob vrnitvi s predavanja v Pisi poskušal osvežiti v morju. Saupe je leta 1967 habilitiral iz kemijske fizike v Freiburgu. Leta 1968 je raziskoval pri Brownu na državni univerzi v Kentu in tam odkril čisti smektik C, kar mu je prineslo stalno zaposlitev na univerzi, kjer je predaval o tekočih kristalih. Leta 1992 se je upokojil (http://www.lci.kent.edu/lc_history.html, 2; http://www.itri.loyola.edu/dsply_jp/c2_s2.html, 2; Kelker, 1973, 31, 35, 41-42; Gray, 1996, XI; Saupe, 1998, XI-XIII).

61 Saupe, 1998, 394, 409; Demus, 1988, 53

62 Demus, 1988, 53

63 Vill, 15

64 Castellano, 1988, 390

65 Voll, 1998, 23; Geelhaar, 1998, 91, 96. Anglež George W. Gray, FRS, je bil rojen leta 1926

66 Vill, 12; Blinov, Chigrinov, 1996, XIII, XV

67 Cladis, 1988, 85, 108, 110

O domnevno feroelektričnih tekočih kristalih je razpravljajal tudi Saupe leta 1969 in je pri tem napovedal tudi »modro« fazno strukturo, ne da bi poznal 80 let starejša Reinitzerjeva opazovanja. Istega leta sta G. W. Gray na univerzi Hull v Angliji ter Robert B. Meyer na Harvardu sintetizirala napovedano snov. Leta 1975 sta Robert Meyer in W. MacMillan predložila teorijo povprečnega polja za smektike. Robert Meyer je napovedal možnost feroelektričnih tekočih kristalov leta 1974 in naslednje leto sintetiziral DOBAMBC skupaj z L. Liebertom, L. Strzeleckim in Petrom Kellerjem. Do leta 1990 so odkrili že 250 feroelektrikov, med njimi 50 tekočih kristalov po letu 1984.⁶⁹

Do zgodnjih 1970-ih let ni bilo poročil o uporabnih stabilnih tekočih kristalih pri navadnih temperaturah.⁷⁰ Položaj se je hitro spremenil po prvih poročilih Heilmeyerjeve raziskovalne skupine za tekoče kristale pri RCA, ki je vzpodbudila razvoj v drugih laboratorijih. Skupina je raziskovala že dolgo znano snov PAA, ki je bila nematski tekoči kristal le pri temperaturah nad 118 °C. PAA ni bila obstojna na vplive UV-žarkov in ni bila stabilna pri navadnih temperaturah. Pri njej pa so odkrili za prikazovalnike uporabne elektrooptične efekte pri zelo majhnih napetostih, kar je spodbudilo velika pričakovanja in raziskovanja. Odkrili so predvsem dinamično sipanje svetlobe ob toku elektrike skozi tekoči kristal.⁷¹ Prvi uporabni in stabilni nematski tekoči kristal 5CB so pridobili leta 1973 na univerzi v Hullu.⁷² Naslednje leto so napovedali in nato odkrili feroelektrične smektike, ki so mnogo bolj uporabni za prikazovalnike zaradi veliko krajših relaksacijskih časov in boljše kotne ločljivosti.⁷³ Sledil je pomemben prispevek ljubljanskih raziskovalcev, ki so analizirali dinamiko parametra reda v okolici prehoda med smektičnima fazama tekočih kristalov po teoriji faznih prehodov drugega reda Landaua po de Gennesovem zgledu.⁷⁴ Teorija je bila podluga desetletje pozneje potrjena z analizo spektrov kolektivnih ekscitacij v okolici faznega prehoda.⁷⁵

10.2 Uporava tekočih kristalov v zadnji polovici 20. stoletja

Tekoče kristale so prvič uporabili v 1940-ih letih za polarizatorje svetlobe. Nato so v 1950-ih letih razvili tekoče kristale za temperaturne senzorje v Westinghousovih laboratorijih.⁷⁶ Šele tretja večja uporaba so bili prikazovalniki, ki pa obetajo največ. Tekoče kristale uporabljamo tudi za polimerska in grafitna vlakna ter za »redčenje« svetlobe.⁷⁷

Prve primere ravnih prikazovalnikov (FPD) so kazali v laboratorijih že v zgodnjih 1950-ih letih. Leta 1963 je Williams opazil nastajanje zelo pravilnih struktur ali področij v nematskem tekočem kristalu, ki ga je postavil v električno polje nizke napetosti. S tem je sprožil novo obdobje raziskovanja elektrooptičnih lastnosti tekočih kristalov, ki je bilo zapostavljeno skoraj tri desetletja. Heilmeyer je pojav imenoval »dinamično sipanje«. Tako sta Williams in Heilmeyer v raziskovalnem središču Davida Sarnoffa pri RCA v Princetonu, New Jersey, začela izpolnjevati vizijo pionirja televizije Sarnoffa o »televiziji na steni«.⁷⁸

Prikazovalniki iz tekočih kristalov so postali komercialno dosegljivi v 1960-ih letih, vendar so jih uporabljali le za indikatorje in alfanumerične prikazovalnike. Weimer⁷⁹ je opisal tankoplastne tranzistorje (TFT) z aktivno matriko tekočega kristala kot stikala prikazovalnikov (AMLCD) že leta 1962. Vendar so bili komercialno uporabljeni komaj pozneje, ko je izboljšana kvaliteta omogočila izdelavo velikih prikazovalnikov.⁸⁰ Leta 1969 je James Ferguson z državne univerze v Kentu patentiral prikazovalnik z učinkom polja z zasukanim nematikom, ki ga je skoraj pol stoletja prej opisal Mauguin. V 1970-ih letih so postali prikazovalniki iz tekočih kristalov zelo pomembni, saj so zadovoljili velike potrebe v elektroniki po kompaktnih prikazovalnikih, občutljivih za sprejeto moč reda 10^{-6} W/cm² površine. Tako občutljive prikazovalnike so potrebovali za ure od leta 1968 dalje, pa tudi za žepne računalnike,

68 Voll, 1998, 21

69 Vill, 13; Lagerwall, 1999, 1-5, 405. Robert B. Meyer je doktoriral leta 1969 na univerzi Harvard (Blinc, Žekš, 1974, 150; Čepič, 1998, 14)

70 Med Reinitzerjevim odkritjem tekočega kristala leta 1888 in razvojem prvega uporabnega tekočega kristala pri navadnih temperaturah leta 1973 je poteklo le malo več časa kot med odkritjem superprevodnosti Heika Kamerlingh-Onnesa (1853-1926) leta 1911 in odkritjem visokotemperaturne superprevodnosti Nemca J. Georga Bednorza in Švicarja K. Alexa Müllerja leta 1986. Vendar pa so vsem trem raziskovalcem superprevodnosti že dve oziroma le leto dni po odkritjih podelili tudi Nobelove nagrade.

71 Heilmeyer, Zanoni, Barton, 1968; Blinc, Žekš, 1974, 186; Kahn, 1982, 67; Castellano, 1988, 406

72 Gray, 1975

73 Mušević, 1993, 9; Slavinec, 1999, 6

74 Pierre-Gille de Gennes je bil rojen leta 1932 v družini pariškega zdravnika. Leta 1954 je diplomiral na *École Normale*. Med letoma 1955-1959 je raziskoval kot inženir v Centre d'Étude Atomique v Sallay in leta 1958 zagovarjal disertacijo o nevtronskem sipanju in magnetizmu pri A. Abragamu in J. Friedlu. Leta 1959 je raziskoval na univerzi Berkeley, nato pa 27 mesecev pri francoski mornarici. Leta 1961 je postal izredni profesor v Orsayju. Raziskoval je superprevodnike, od leta 1968 pa predvsem tekoče kristale. Leta 1971 je postal redni profesor na *Collège de France*. Uporabil je teorijo faznih prehodov Leva Davidoviča Landaua (1908-1968) iz let 1936-1937 za tekoče kristale. Leta 1991 mu je bila dodeljena Nobelova nagrada za fiziko ker je »odkril, da se postopki za študij pojavov urejenosti pri enostavnih sistemih lahko posplošijo na bolj zapletene oblike snovi, posebno na tekoče kristale in polimere«. Junija 1999 je obiskal tudi Institut »Jožef Stefan« v Ljubljani.

75 Mušević, 1993, 14, 109; Blinc, Žekš, 1978; Bessarab, 1971, 47-49

76 Vill, 14

77 Brown, 1980, V

78 Castellano, Harrison, 1980, 263-264; Williams, 1963, 384; Castellano, 1988, 390. Jud David Sarnoff je bil rojen leta 1891 v Belorusiji in je vodil razvoj radia v ZDA. V začetku januarja 1929 je začel sodelovati z Zworykinom in je usmerjal tudi razvoj televizije, posebno potem, ko je 3.1.1930 postal predsednik RCA.

79 Paul Kessler Weimer je bil rojen leta 1914 v Indiani. Leta 1942 je doktoriral na državni univerzi v Ohiju. Med letoma 1936-1937 je bil asistent v Kansasu. Leta 1939 se je znova zaposlil na državni univerzi Ohio, od koder je leta 1942 prešel k RCA. Januarja 1946 je pri RCA sodeloval pri razvoju slikovnega ortikona in je bil istega leta med prejemniki nagrade »Television Broadcasters« (Murašov, 1947, 168).

80 O'Mara, 1991, 65; Holbrook, McKibben, 1992, 166-167

notesnike, televizije, elektronske igrice in podobne prenosne naprave, ki jih napajajo majhne baterije.⁸¹

Napredek prikazovalnikov na tekoče kristale je bil že od vsega začetka skokovit. Število neodvisnih slikovnih elementov v njih je v 1970-ih letih naraslo za faktor 10 vsake tri leta in pol, čeprav tu ne gre za eksponentno rast kot pri zakonu Gordona E. Moora za tranzistorje.⁸²

Do prodora v ameriško gospodarstvo je prišlo leta 1985, ko je General Motors za različne uporabe v avtomobilih kupil tehnologijo polimerično porazdeljenih tekočih kristalov (PDLC) od univerze v Kentu. Dobiček so v Kentu uporabili za razvoj prikazovalnikov.⁸³ Pobudo pa je že v 1980-ih letih prevzela Japonska. Leta 1994 je bil trg prikazovalnikov na tekoče kristale vreden 5 milijard dolarjev, ob koncu tisočletja pa že štirikrat več.⁸⁴ Toshiba danes ni le vodilni proizvajalec notesnikov, temveč si japonski znanstveniki pridobijo tudi trikrat toliko patentov za prikazovalnike na tekoče kristale kot Evropa in ZDA skupaj. Super zasukani nematski kristali so povsem japonska iznajdba in jih proizvaja le japonska industrija.⁸⁵ Sodobna industrija prikazovalnikov na tekoče kristale po dobičku zaostaja le še za industrijo katodnih elektronk.

10.3 NMR za raziskovanje tekočih kristalov

Študij faznih prehodov in tekočih kristalov je bil ob svojih začetkih konec 19. stoletja podprt z novimi metodami mikroskopiranja in fotografiranja. Prepoznavni pomen novih odkritij je sredi 20. stoletja zahteval tudi nove metode raziskovanja. Te so našli predvsem v NMR, ki je bila odkrita takoj po 2. svetovni vojni.

Že Stern⁸⁶ in Rabi⁸⁷ sta raziskovala magnetna polja jeder v snopih atomov ali molekul plinov. Bloch⁸⁸ je na univerzi Stanford razvil metodo za določanje magnetnega polja jeder v kapljevinah in v trdnah. Nekoliko drugačno metodo je istočasno leta 1946 odkril Purcell na MIT,⁸⁹ tako da sta si raziskovalca leta 1952 delila Nobelovo nagrado za razvoj NMR. V 1960-ih so začeli tiskati tudi posebne serijske publikacije, posvečene NMR, med angleško pisanimi predvsem *Advances in Magnetic Resonance* v New Yorku leta 1965 in *NMR Basic Principles and Progress* v Berlinu leta 1969. Kmalu so sledile tudi periodične publikacije in revije, predvsem *Journal of Magnetic Resonance* v New Yorku leta 1969 in *Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry Abstracts* v Londonu leta 1971.

Sočasno z uveljavitvijo prvih revij, posvečenih NMR, se je začela tudi uporaba visoko ločljive NMR za študij faznih prehodov, predvsem na Institutu »Jožef Stefan« v Ljubljani (IJS) v začetku 1960-ih let in na državni univerzi v Kentu, kjer se je leta 1965 zaposlil Doane. Doanova raziskovalna skupina je leta 1986 odkrila polimersko porazdeljene tekoče kristale, pri katerih se je NMR izkazala še posebno uporabno za preučevanje dinamike molekul in faznih prehodov, čeprav ne ločimo med termotropnimi in liotropnimi tekočimi kristali.⁹⁰

Uporaba NMR je omogočila zelo natančno spremljanje sprememb magnetnih polj molekul, predvsem vode, ob zveznih in nezveznih spremembah strukture snovi.⁹¹ Posebno uspešna je bila pri študiju neurejenih feroelektričnih in antiferoelektričnih kristalov, predvsem inkomenzurabilnih sistemov, v katerih so na IJS odkrili solitone⁹² in dokazali obstoj fazonskih eksitacij. Pri

81 Vill, 14; Castellano, 1988, 389, 406.

82 Kahn, Birecki, 1980, 79, 91

83 Doane, 2. J. William Doane je bil rojen leta 1935 v Sand Hills v severni Nebraski, vendar se je njegova družina kmalu preselila v Missouri. Leta 1956 je diplomiral na univerzi Missouri in leta 1965 doktoriral z NMR raziskavo. Istega leta se je zaposlil na univerzi Kent, kjer ga je Brown vpeljal v raziskovanje tekočih kristalov. Doane je leta 1974 postal profesor, leta 1983 pa je zamenjal obolelega Browna pri vodenju Instituta za tekoče kristale v Kentu. Med drugim je bil tudi gostujoči profesor na Univerzi v Ljubljani (Gray, 1996, XI-XII).

84 West, 1996, 255

85 http://www.itri.loyola.edu/dsply_jp/c2_s2.html, 2

86 Nemeč Otto Stern (1888-1969) je diplomiral na univerzi Wrocław. Med letoma 1914-1921 je bil Bornov asistent in nato profesor na univerzi v Frankfurtu. Leta 1922 je skupaj z Walterjem Gerlachom (1889-1979) v Frankfurtu dokazal obstoj magnetnega momenta v atomu. Med letoma 1923-1933 je bil Stern profesor na univerzi v Hamburgu, kjer sta skupaj z Ottom Robertom Frischom, rojenim na Dunaju leta 1904, prva izmerila magnetni moment protona v molekuli vodika. Naslednje leto sta oba zapustila Nemčijo. Leta 1943 je Stern dobil Nobelovo nagrado tudi za odkritje magnetnega momenta protona.

87 Američan Isidor Isaac Rabi je bil rojen leta 1898 in je leta 1919 diplomiral na univerzi Cornell. Med letoma 1928 in 1929 se je izpopolnjeval v Nemčiji, Danski in Švici pri Sommerfeldu, Bohru, Pauliju, Heisenbergu in Sternu. Med letoma 1929-1967 je poučeval na univerzi Columbia, kjer je leta 1937 postal profesor. Pod Sternovim vplivom je razvil resonančni postopek za določitev magnetnih momentov jeder, ki ga je dve leti pozneje uporabil na protonih in devteronih. Med letoma 1940-1945 je raziskoval na MIT. Leta 1944 je dobil Nobelovo nagrado za fiziko, leto dni po Sternu.

88 Američan švicarskega rodu Felix Bloch je bil rojen leta 1905 v Zürichu, kjer je diplomiral. Nato se je odpravil v Leipzig, kjer je leta 1928 doktoriral in dobil štiri leta pozneje prvo profesorsko mesto. Vendar je že naslednje leto odšel zaradi Hitlerjevega prevzema oblasti. Leta 1934 se je naselil v ZDA in poučeval na univerzi Stanford, kjer je postal profesor leta 1936. Med letoma 1942-1945 je raziskoval v laboratoriju Los Alamos. Leta 1954 in 1955 je bil prvi generalni direktor CERN-a.

89 Američan Edward Mills Purcell je bil rojen leta 1912 v državi Illinois. Diplomiral je na univerzi Purdue leta 1933. Po izpopolnjevanju v Nemčiji je leta 1938 doktoriral na Harvardu, kjer je postal profesor leta 1948. Med letoma 1940-1946 je raziskoval v laboratoriju za sevanje na MIT. Raziskoval je tudi spektroskopijo radijskih valov v astronomiji.

90 Vilfan, Vrbančič-Kopač, 1996, 159; Ding, 1994, VII, 1

91 Blinc, 2000, 143; Doane, 1

92 Škot John Scott Russell (1808-1882) je študiral na univerzah v Edinburghu, Glasgowu in Saint Andrews. Leta 1832/33 je prevzel prirodoslovna predavanja na univerzi v Edinburghu po umrlemu Johnu Lesliju (1766-1832), enemu najvidnejših zagovornikov Boškovičeve fizike. Pozneje je za Union Canal Company raziskoval plovbo parnikov po kanalu med Edinburgom in Glasgowom. Tu je leta 1838 prvič opazil soliton, ki ga je opisal 6 let pozneje. Pojav je imenoval »val translacije«. Opazil je tudi, da solitona po srečanju preideta drug čez drugega brez posebnih sprememb, kar je ob ponovnem odkritju 130 let pozneje navdušilo raziskovalce. Vendar Russell v svojem času prevlade valovne teorije ni mogel videti podobnosti med solitonom in delcem. Svoja opazovanja je pozneje uporabil pri konstrukciji ladij. Na evropski celini Russellovo odkritje ni bilo opaženo. Kritizirala sta ga tudi britanska rojaka, astronom George Biddell Eary (1801-1892) in vodilni britanski hidrodinamik George Gabriel Stokes (1819-1903), ki ni verjel v obstoj solitona (Filippov, 1986, 34, 36-38, 42). Čeprav se je Descartesova teorija vrtincev kljub Newtonovi kritiki močno razvila v 19. stoletju v delih Ampčra, Faradayja, Maxwella in Helmholtza, je bilo na sistematično teorijo nelinearnih nihanj in valov treba počakati na teorijo solitonov v drugi polovici 20. stoletja.

inkomenzurabilnem faznem prehodu lahko na daljšem temperaturnem območju opazujemo spreminjanje velikosti osnovne celice, ki se pri navadnem prehodu zgodi v temperaturni točki. Inkomenzurabilnost raztegne fazni prehod od točke na široko temperaturno območje, široko tudi do 111 °C pri Rb_2ZnCl_4 .⁹³ Raztegnitev faznega prehoda daje občutek o obstoju posebnega vmesnega stanja, podobno kot pri tekočih kristalih. Poskus s širokim faznim prehodom je podoben pogledu skozi mikroskop. Razkrije podrobnosti strukture opazovanega objekta, ki ga pri navadnih prehodih vidimo kot točko, podobno kot mikroskop razkrije sestavine, nevidne s prostim očesom. Na podoben način je Voltovo odkritje pred dvema stoletjema omogočilo daljši čas opazovanja električnih pojavov, ki so se v starejših poskusih s praznjenjem leydenske steklenice zgodili v trenutku.

11 Sklep

Zdi se, kot da je sodobni svet nekoliko različen od sveta simetriji naših prednikov. Odtod moderno zanimanje za kvazikristale,⁹⁴ neurejene strukture in fraktale, povezano tudi s spoznanji nanotehnologij o zapletenosti struktur, ki se nam pri majhnih povečavah zdijo simetrične. Prve dvome v simetrijo kot osnovno lastnost kristala je postavil Peierls v letu rojstva avtorja te razprave. Ker elektronom v enodimenzionalni kovini pri nizkih temperaturah najbolj ustreza perioda, enaka premeru Fermijeve krogle, z njo pokvarijo nesorazmerno

periodo ionske kristalne mreže.⁹⁵ Četrto stoletja pozneje je ideja dobila tudi eksperimentalno oporo pri raziskovanju kondenzacije normalnega nihanja kristala v feroelektrikih in antiferoelektrikih.

Starogrški opis narave s tremi gradniki (zemljo, vodo, zrakom) in ognjem morda ni bil nikoli povsem zavržen. Pred poldrugim stoletjem se je Crookesu in drugim raziskovalcem zdelo, da se četrto agregatno stanje kaže pri razelektritvah v katodnih elektronkah. Ob naraščanju njihovega gospodarskega pomena se morda zdi, da so četrto agregatno stanje ravno tekoči kristali.⁹⁶ Sprva so bili raziskovani le kot prehod med agregatnima stanjema, raztegnjen iz točke na temperaturni interval. Zaradi izjemne tehnološke uporabnosti postajajo danes prav tako važni kot obe stanji, na katerih prehodu so bili odkriti.

Liotropni tekoči kristali v človeških možganih so edina snov, sposobna samozavedanja. Tekoči kristali so najbolj primerna stanja za živo snov, saj kombinirajo molekulsko urejenost in neurejenost med povsem neurejenim izotropnim fluidnim stanjem, ki je mrtvo, in povsem urejenim trdnim stanjem, ki je znova mrtvo. Tekoči kristali v industriji in v živi snovi so pravzaprav različnih tipov, vendar enakih zvrsti, kar omogoča uporabo enakih fizikalnih postopkov.⁹⁷ Sodobna pozornost, posvečena liotropnim snovem ob tehnološko uporabnejših termotropnih tekočih kristalih, zato obeta številna nova spoznanja.

12. Važnejši dogodki pri raziskovanju tekočih kristalov

Čas	Kraj	Raziskovalec	Odkritje
1846	Edinburgh	Forbes	Prva uporaba naziva »tekoči kristal« za ledenike
1854	Berlin	Virchow	Prvi opis liotropnega tekočega kristala v mielinu
1879	Dunaj	Brücke	Opazovanje mielina pod polarizacijskim mikroskopom
1888	Praga	Reinitzer	Odkritje termotropnega tekočega kristala holesterilbenzoata
1888-1908	Karlsruhe	Lehmann	Tekoči kristali kot posebna stanja snovi
1901-1902	Tartu	Tammann	Kritika Lehmannovega opisa tekočih kristalov kot posebne faze
1904	Karlsruhe	Lehmann	Prva monografija o tekočih kristalih
1909	Amsterdam	Prins	Prvi doktorat o faznih diagramih tekočih kristalov
1908-1938	Halle	Vorländer	Oblika molekul vpliva na pojavljanje tekoče kristalne faze
1907-1929	Pariz	Friedel	Proti tekočim kristalom kot samostojnim enotam
1906-1909	Gdansk	Bose	»Kinetična« teorija rojev molekul v obliki elipsoidov
1908-1938	Aachen	Schenck	Podpora Lehmannu proti Tammannu
1916	Berlin	Born	Permanentni električni dipoli v tekočem kristalu
1921-1937	Uppsala	Oseen	»Kinetični« opis tekočih kristalov kot kontinuov
1924-1936	Sankt Petersburg	Frederiks	Sovjetska šola raziskovalcev tekočih kristalov, teorija kontinuov
1927-1945	Berlin, Praga	Zocher	Teorija kontinuov, kritika Bosove teorije
1931	Utrecht	Ornstein	Podpora Bosovi teoriji tekočih kristalov
1935	Anglija	Peierls	Izginotje pozicijske in orientacijske urejenosti trdnih snovi
1961-	Ljubljana	Blinc	Uporaba NMR za študij tekočih kristalov
1965	Kent	Brown	Ustanovitev Instituta za tekoče kristale pri univerzi Kent
1968	ZDA	RCA	Tekoči kristal PAA
1973	Hull	Gray	Prvi uporabni in stabilni tekoči kristal 5CB
1974-1975	ZDA	Meyer	Napoved in odkritje feroelektričnih tekočih kristalov
1991	Paris	De Gennes	Nobelova nagrada za raziskovanje zgradbe tekočih kristalov in polimerov
1993	Ljubljana	Muševič	Potrditve napovedanih lastnosti prehoda med smektičnima fazama

93 Južnič, 1980, 29

94 Neperiodične strukture z ikozaedrično simetrijo, ki imajo orientacijsko urejenost dolgega dosega, so pa brez translacijske simetrije. Takšne »nekristalne kristale« so odkrili leta 1984 v nasprotju s pričakovanji dotedanje kristalografije. Pozneje se je izkazalo, da so v naravi zelo pogosti (Senechal, 1995, XI, XXI).

95 Južnič, 1980, 1

96 Kahn, 1982, 66; Urbančič, 1992, 56

97 Petrov, 1999, 2, 68, 509