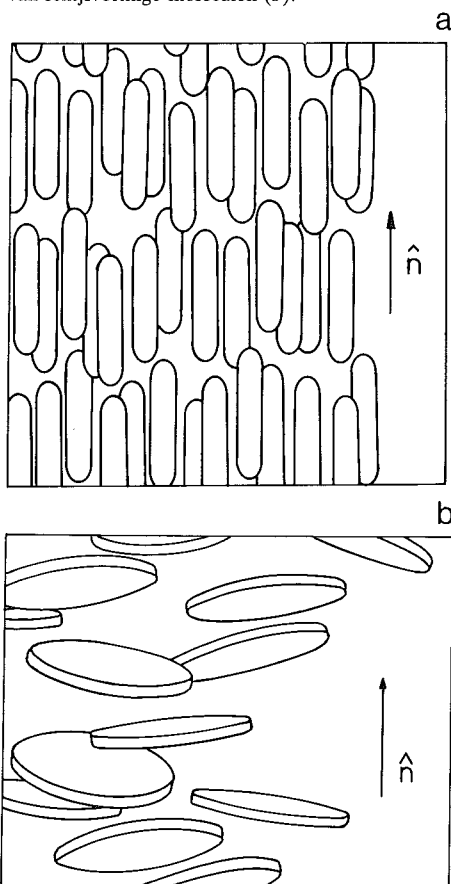


Smelten in stappen: vloeibare kristallen als modelsystemen voor laag-dimensionale faseovergangen

W.H. de Jeu

Vloeibare kristallen worden gekenmerkt door orde m.b.t. de oriëntaties van of wel de lengteassen van staafvormige moleculen of de normalen op de vlakken van schijfvormige moleculen. In het eenvoudigste geval zijn de zwaartepunten van de moleculen ongeordend en bezitten een continue drie-dimensionale (3D) translatiesymmetrie (vloeistof), de zg. nematische fasen. Vanwege de oriëntatie-orde zijn de fysische eigenschappen anisotroop, hetgeen tot uiting komt in b.v. dubbele breking. Deze anisotrope vloeistoffen hebben een grote vlucht genomen in toepassingen voor displays. Naast deze oriëntatie-orde is soms nog in beperkte mate positie-orde aanwezig: het proces van smelten van de kristallijne naar de nematische fase geschiedt niet noodzakelijkerwijze in één stap. Op deze wijze kunnen diverse soorten 'tussenfasen' ontstaan, welke bijvoorbeeld in de ene richting vloeistofkarakter hebben terwijl in een andere richting de posities nog steeds

Fig. 1. Schematische voorstelling van een nematische fase van staafvormige moleculen (a) en van schijfvormige moleculen (b).

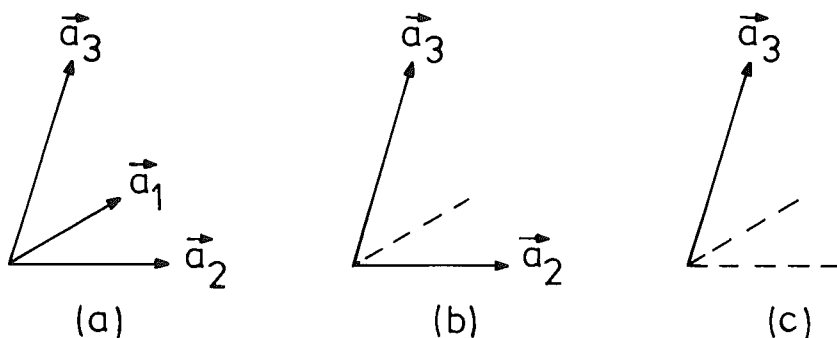


gecorrleerd zijn. Op deze manier is een grote variëteit van fasen mogelijk, waarbij men zich soms beweegt op de grenzen van fysische veranderingen in één, twee of drie dimensies. Zoals is beschreven in het eerste artikel in dit nummer, speelt de dimensionaliteit van de ruimte en van de desbetreffende orde-parameters in de theorie van de faseovergangen een belangrijke rol. Vloeibare kristallen vormen dan ook een uitgelezen groep materialen om deze inzichten te toetsen.

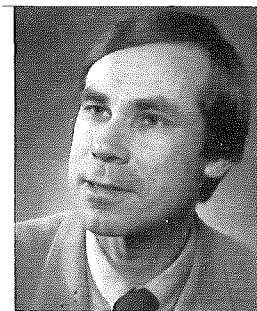
Smelten in stappen

Het gemeenschappelijke kenmerk van alle vloeibare kristallen is de oriëntatie-orde^[1]. Voor staafvormige moleculen betekent dit dat de lange moleculaire assen, gemiddeld, parallel aan elkaar staan. Voor schijfvormige moleculen is hetzelfde het geval met de normalen op de moleculaire vlakken. Deze situatie is geschetst in fig. 1, waarbij verder de posities willekeurig geordend zijn. Dit is het kenmerk van de *nematische* fasen. In dit artikel zullen we de oriëntatie-orde als een aanwezige basiseigenschap beschouwen, eventueel zelfs aannemen dat de oriëntatie-orde perfect is. In dat geval staan alle moleculen met hun lange assen (voor staafjes) of met de normalen op hun vlakken (voor schijven) volledig parallel. De faseovergang nematisch-isotroop (NI), dus van een anisotrope vloeistof naar een isotrope vloeistof, blijft dan buiten beschouwing. Door de aanwezigheid van oriëntatie-orde is er echter nog een veelheid van faseovergangen mogelijk, waarbij het

Fig. 2. Rooster in een kristal (a), in een canonieke fase (b) en in een smectische fase (c).



Prof. dr. ir. W.H. de Jeu (42) studeerde natuurkunde aan de TH-Delft, waar hij in 1969 promoveerde op een onderwerp op het gebied van de magnetische resonantie. Na een verblijf van een jaar aan de University of Sussex, Brighton, waar hij zich bezighield met theoretische chemie, trad hij in dienst van Philips' Natuurkundig Laboratorium. Sinds 1978 heeft hij de leiding van de werkgroep Vloeibare kristallen van het Laboratorium voor vaste-stoffysica van de RU-Groningen. In 1984 accepteerde hij een benoeming tot hoogleraar natuurwetenschappen aan de Open Universiteit te Heerlen.



smeltproces (d.w.z. het verdwijnen van de positie-orde van de moleculaire zwaartepunten) trapsgewijs verloopt.

Uitgaande van een kristallijne éénheids-cel, bepaald door roostervectoren a_1 , a_2 en a_3 (fig. 2a), verkrijgen we een *canonieke* fase wanneer de periodiciteit in één richting, bijvoorbeeld van a_1 , verdwijnt (fig. 2b). Zo ontstaat een structuur van 'vloeibare kolommen' welke op hun beurt een 2D rooster vormen. Deze canonieke fasen, schematisch weergegeven in fig. 3, kunnen optreden als $a_1 \ll a_2, a_3$. In de praktijk is dit het geval voor schijfvormige moleculen. *Smectische* fasen worden gekenmerkt door periodiciteit in één richting (fig. 2c). In het geval van smectisch A (S_A) hebben we een structuur van 2D 'vloeibare lagen' (fig. 4). Deze smectische vloeibare kristallen kunnen optreden als $a_1, a_2 \ll a_3$, d.w.z. voor staafvormige moleculen. De verschillende mate waarin nog periodiciteit bestaat wordt direct teruggevonden in het röntgendiffractiepatroon, dat uiteraard niet gevoelig is voor de oriëntatie-orde. Bij afwezigheid van alle periodiciteit ontstaat ten slotte de reeds genoemde nematische fase. Afhankelijk

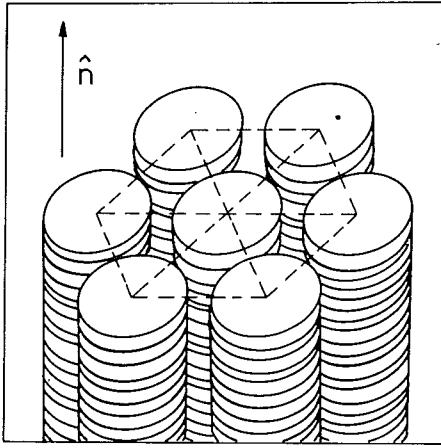


Fig. 3. Schematische voorstelling van een canonieke vloeibaar-kristallijne fase, getekend voor perfecte oriëntatie-orde. In werkelijkheid is ook de kolommenstructuur imperfect.

van het uitgangsmateriaal (schijfvormige of staafvormige moleculen) vinden we met stijgende temperatuur de volgorde:

of kristallijn – canoniek – nematisch,
of kristallijn – smectisch – nematisch.

Fase-overgangen canoniek-smectisch zijn (nog) niet gevonden. Vloeibare kristallen van schijfvormige moleculen zijn – in tegenstelling tot die van staafjes – van tamelijk recente datum. De fysische eigenschappen zijn dan ook nog nauwelijks onderzocht.

Naast de smectische A-fase met 'vloeibare' lagen treden nog verscheidene andere soorten fasen met een lagenstructuur op. Deze worden gekenmerkt door additionele orde binnen de lagen. Bij de fase smectisch B vormen de moleculen binnen de lagen een 2D hexagonaal rooster. Lange tijd is niet duidelijk geweest of er een koppeling bestaat tussen de zo ontstane 2D roosters van de lagen onderling. Intussen is deze koppeling, alhoewel zwak, voor een aantal verbindingen aangetoond. De fase smectisch B is dan in feite een kristal (3D rooster), maar met een extreme anisotropie. Het bovenstaande geeft aan dat de overgang smectisch B-smectisch A (kristallijne lagen → vloeibare lagen) opgevat kan worden als een modelsysteem voor 2D smelten.

Smelten van een 2D vaste stof is het onderwerp van een aanzienlijke hoeveelheid theoretisch werk^[2], waarbij de mogelijkheid gesuggereerd is van een nieuw soort tussenfase tussen 2D kristallijn en 2D vloeibaar. Na de eerste smeltovergang volgt een zg. *hexatische* fase, waarin oriëntatie-orde van de bindingsrichtingen tussen de moleculen bestaat. Een tweede faseovergang is vereist om de 2D isotrope vloeistof te bereiken. Het begrip bindingsoriëntatie-orde is geïllustreerd in fig. 5. De correlatie tussen de posities van de moleculen

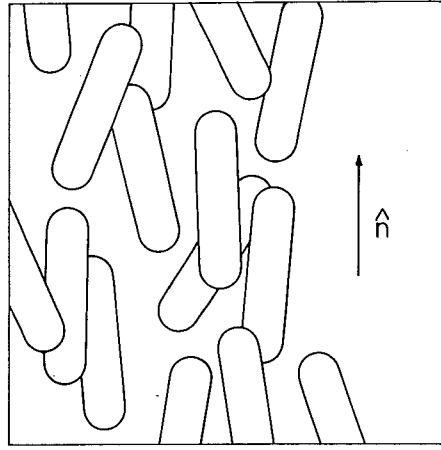


Fig. 4. Schematische voorstelling van een smectische vloeibaar-kristallijne fase, getekend voor perfecte oriëntatie-orde. De imperfectie van de lagenstructuur is slechts beperkt weergegeven.

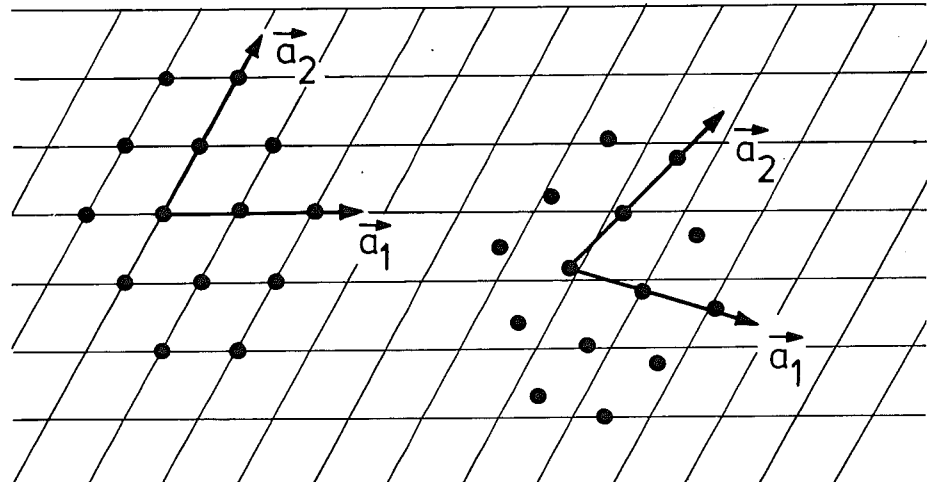
is beperkt tot een eindige lengte ξ . Er bestaat echter orde over willekeurige grote afstanden tussen de richtingen van de verbindingslijnen tussen moleculen. Sinds de ontwikkeling van deze ideeën hebben computer-simulaties uitgewezen dat de hexatische fase voor 2D systemen met Lennard-Jones-interacties niet bestaat^[3]. Bij de overgang smectisch B-smectisch A (gestapeld quasi-2D systeem) is een dergelijke hexatische

tussenfase echter wel experimenteel gevonden^[4]. Röntgendiffractie aan een georiënteerd preparaat geeft tamelijke brede reflecties, omgekeerd evenredig met de correlatielengte ξ van de posities, welke beperkt is tot enkele tientallen nm. Daarnaast vindt men echter toch nog zesvoudige symmetrie rond de richting van de lange moleculaire assen.

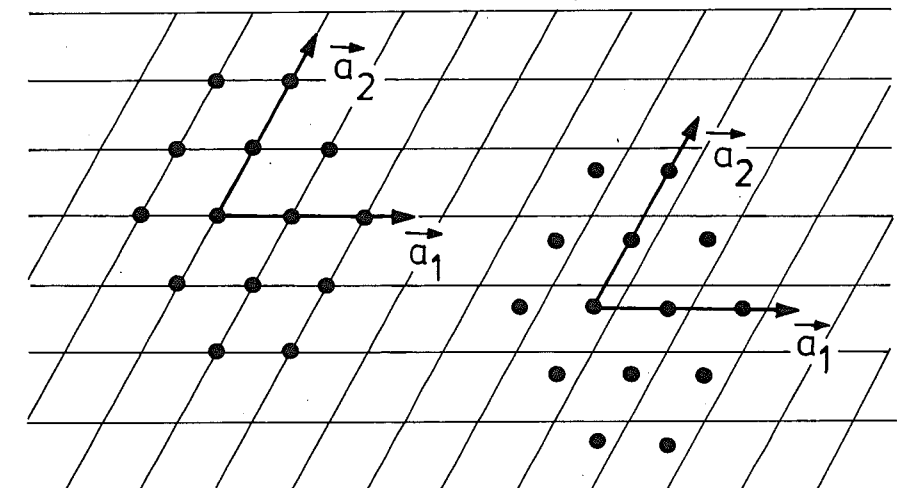
De faseovergang nematisch-smectisch A

De overgang smectisch A-nematisch (AN) komt overeen met het verdwijnen van de lagenstructuur, welke men als een 1D dichtheidsgolf kan beschrijven. Deze faseovergang staat de laatste tijd sterk in de belangstelling. Een eerste reden is dat bestudering van het kritieke gedrag rond deze faseovergang tot resultaten leidt die voor verschillende verbindingen sterk verschillen. Inmiddels is duidelijk geworden dat de resultaten afhangen van de waarde van de verhouding T_{AN}/T_{NI} , dus van de nabijheid van de overgang nematisch-isotrop. Een dergelijke afhankelijkheid

Fig. 5. Twee clusters op een 2D rooster met beperkte positie-orde over een lengte ξ , respectievelijk zonder (a) en met (b) oriëntatie-orde van de bindingen.



a



b

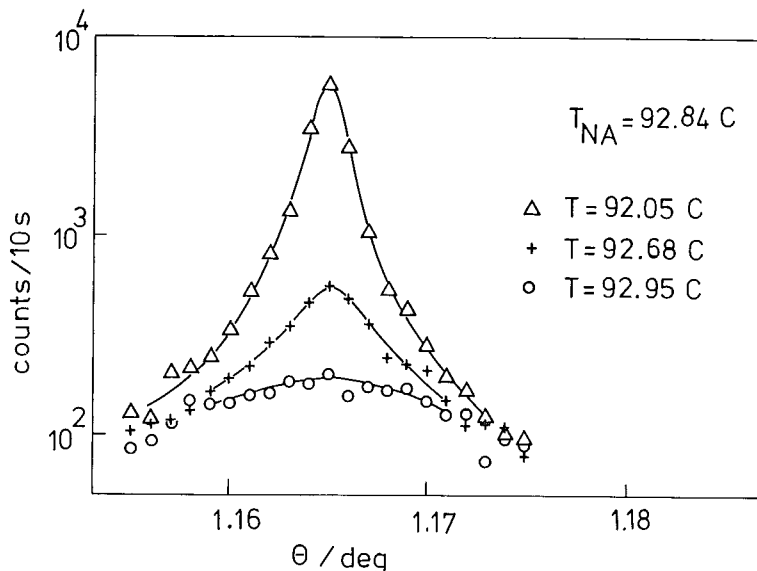


Fig. 6. Condensatie van de röntgenreflectie, corresponderend met de lagenstructuur rond een overgang nematisch-smectisch A.

volgt onder meer uit de moleculair-statistische theorie van McMillan^[5], die voorspelt dat voor $T_{AN}/T_{NI} < 0,886$ de faseovergang van de tweede orde is (continu verloopt), en daarboven van de eerste orde (discontinu). Het punt op de faselijn dat deze twee gebieden scheidt, heet een trikritiek punt. Een dergelijk punt is in enkele systemen inderdaad gevonden, zij het bij $T_{AN}/T_{NI} \approx 0,99$, en zo'n punt blijkt het kritieke gedrag bij de faseovergang essentieel te beïnvloeden^[6, 7].

Moderne röntgendiffractietechnieken zijn zeer geschikt om dergelijke faseovergangen te bestuderen. Dank zij het gebruik van sterke bronnen (generator met roterende anode, synchrotronstraling) en éénkristallen als monochromator en detector, kan een hoekresolutie van de orde van 10^{-3} graad bereikt worden. Dit wordt geïllustreerd in fig. 6, waar de piek bij de laagste temperatuur in de smectische A-fase een instrumenteel bepaalde halfwaardebreedte van de bovengenoemde orde van grootte heeft. Uit de reciproke halfwaarde-breedte volgt de correlatielengte van de smectische lagenstructuur, welke bij het naderen van de faseovergang divergeert volgens

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu}, \quad t = (T - T_{NA})/T_{NA}. \quad (1)$$

Het blijkt dat de kritieke exponenten ν_{\parallel} en ν_{\perp} voor de richtingen \parallel en \perp op de lagen verschillend zijn^[6]. Dit maakt het onmogelijk de faseovergang nematisch-smectisch A in een van de bekende universaliteitsklassen te plaatsen, en vormt zo nog steeds een van de onbegrepen theoretische problemen in de fysica van faseovergangen. Het bovenstaande hangt samen met het feit dat de dichtheidsgolf in de smectische A-fase niet

over willekeurig grote afstanden periodiek is. Strikt genomen bezitten smectische vloeibare kristallen daardoor geen echte 1D positie-orde^[8] (algebraïsche fase).

Moleculaire theorieën van de faseovergang nematisch-smectisch zijn gebaseerd op de observatie dat, binnen een homologe reeks, verbindingen met korte ketens gewoonlijk een nematische fase geven, bij verlenging smectische en nematische fasen, en bij lange ketens alleen smectische fasen (fig. 7). Dit leidt tot het idee dat aantrekkende interacties tussen de centrale, relatief sterk polariseerbare benzeenringen in de moleculen aan de lagenstructuur ten grondslag liggen. Een en ander is door McMillan^[5] beschreven d.m.v. een aantrekkende potentiaal in de vorm van een Gaussfunctie met halfwaarde-breedte r_0 , welke grootte dan gerelateerd wordt aan de dimensies van het centrale polariseerbare deel van het molecuul. Een tweede dimensie wordt ingevoerd door de één-deeltje-distributiefunctie te ontwikkelen in een Fourier-reeks van $q = 2\pi/d$, waarbij d de periodiciteit van de lagenstructuur is:

$$P(z) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n z/d). \quad (2)$$

Hierin is z de richting van de dichtheidsgolf (\perp op de lagen), terwijl d nagenoeg gelijk is aan de lengte l van de moleculen. De coëfficiënten in de reeks zijn de smectische orde-parameters, waarvan de laagste orde gegeven wordt door:

$$\tau = \langle \cos(2\pi z/d) \rangle. \quad (3)$$

Minimalisering van de vrije energie geeft fase-diagrammen, afhankelijk van de parameter r_0/d . Voor grote waarden van r_0/d wordt alleen een nematische en een isotrope fase gevonden, bij kleinere

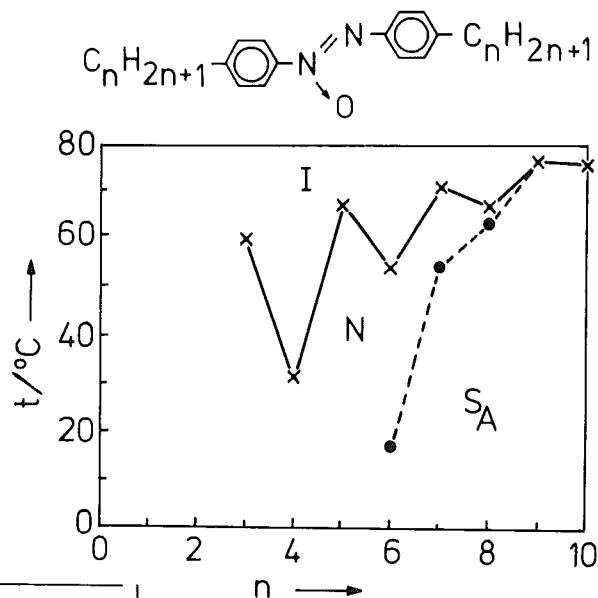
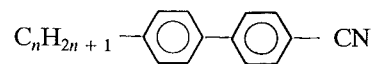


Fig. 7. Existentiegebied voor de smectische A-fasen in de homologe reeks der dialkylazoxybenzenen.

waarden een smectische, een nematische en een isotrope fase, bij nog kleinere waarden alleen een smectische en een isotrope fase. Dit gedrag is redelijk in overeenstemming met fig. 7. In het beschreven model is de faseovergang nematisch-smectisch altijd van de tweede orde. Een faseovergang van de eerste orde voor $T_{AN}/T_{NI} > 0,886$ wordt verkregen door introductie van een koppeling tussen de smectische orde-parameter en de oriëntatie-orde.

Antiferro-elektrische smectische A-fasen

Het model van McMillan heeft betrekking op (bij benadering) symmetrische moleculen. Het fasegedrag van sterk asymmetrische polaire vloeibare kristallen als



kan er niet mee beschreven worden. Juist dit soort verbindingen geeft in verschillende opzichten een afwijkend gedrag. Naast polariseerbare centra, zoals benzeenringen, is nu een sterk dipoolmoment (van b.v. de CN-groep) aanwezig in een excentrische positie. Men kan dus kop en staart van een molecuul onderscheiden, en in principe kunnen we fasen verwachten waarin de kop-staartsymmetrie gebroken is. In dat geval ontstaat ordening van de koppen en staarten over willekeurig grote afstanden. Wanneer we aannemen dat de oriëntatie-orde verzadigd is, kan de oriëntatievrijheid van de moleculen beschreven worden m.b.v. één discrete pseudo-spinvariabele, $s = \pm 1$. Deze geeft aan of de kop van een molecuul in de richting van de positieve z -as wijst

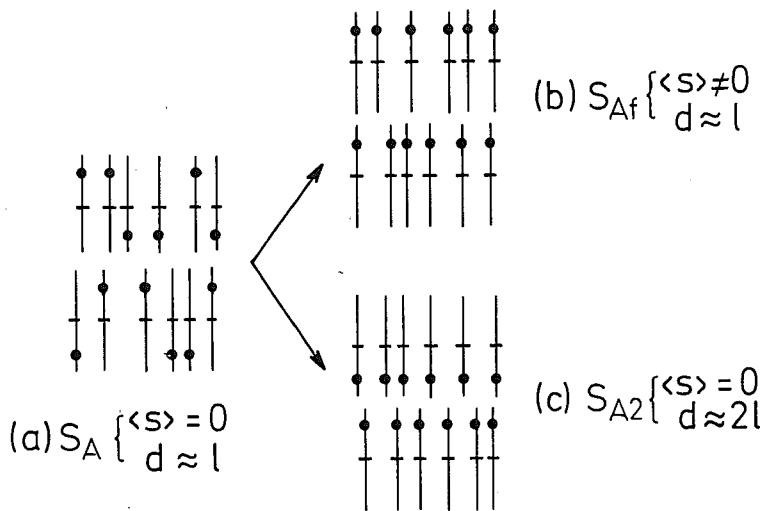


Fig. 8. Schematische voorstelling van een klassieke (a), een ferro-elektrische (b) en een antiferro-elektrische (c) smectische A-fase.

('omhoog', $s = +1$) of in de tegenovergestelde richting ('omlaag', $s = -1$). De z -as is weer gekozen in de richting van de dichtheidsgolf. A priori kunnen we nu twee additionele S_A -fasen verwachten, waarbij de individuele lagen een netto polarisatie bezitten. Voor een perfecte ordening van de lagen zijn deze situaties geschetst in fig. 8. De S_{Af} -fase (f van ferro-elektrisch) heeft ook een netto totale polarisatie: $\langle s \rangle \neq 0$. Er bestaan geen experimentele aanwijzingen dat deze fase in de natuur voorkomt. De S_{A2} -fase is antiferro-elektrisch ($\langle s \rangle = 0$) en heeft een basisperiodiciteit $d \approx 2l$.

Voor polaire asymmetrische moleculen zijn inmiddels diverse additionele fasen gevonden met de symmetrie van smectisch A. Eén ervan vertoont in het röntgendiffractiepatroon bij kleine Bragg-hoeken een tweetal reflecties van ongeveer gelijke intensiteit. De bijbehorende golfvectors komen overeen met $d \approx 2l$ en $d \approx l$. Verdere informatie kan verkregen worden uit de diëlektrische constante of permittiviteit, welke in deze fase sterk is afgenomen. De combinatie van deze twee gegevens leidt direct tot een interpretatie als de fase S_{A2} , zoals hierboven gegeven. Tussen de nematische en de S_{A2} -fase wordt echter vaak nog een andere fase gevonden: S_{A1} genoemd. Hier wordt antiferro-elektrische (de permittiviteit is net als in de S_{A2} -fase) gecombineerd met een Bragg-reflectie bij $d \approx l$ (zoals in een klassieke S_A -fase). Op het eerste gezicht mag deze combinatie wat vreemd lijken, uit een eenvoudig model volgt dat het optreden van een dergelijke fase zeer waarschijnlijk is als de S_{A2} -fase eenmaal bestaat. Daartoe beschouwen we de distributiefunctie $P(z, s)$ voor smectisch A welke de vrije energie minimaliseert. $P(z, s)$ kan in het algemeen in twee stukken gesplitst worden^[9].

$$P(z, s) = P_0(z) + s P_1(z). \quad (4)$$

De eerste term $P_0(z)$ is verantwoordelijk voor klassiek smectisch gedrag. Voor symmetrische moleculen bestaat alleen deze term. $P_1(z)$ is verbonden met s en beschrijft de (anti)ferro-elektrische fasen. Uit de experimentele gegevens weten we dat de basisperiode van $P_0(z)$ gelijk is aan d , en die van $P_1(z)$ aan $2d$. In een Fourier-ontwikkeling krijgen we dan (wanneer we ons beperken tot de relevante termen van de laagste orde):

$$P(z, s) = 1 + 2\tau \cos(2\pi z/d) + \dots + 2s \left[\frac{1}{2} \zeta_f + \zeta \cos(\pi z/d) + \zeta_1 \cos(2\pi z/d) \right] + \dots \quad (5)$$

De coëfficiënten in de ontwikkeling zijn de orde-parameters, gedefinieerd als^[9]:

$$\begin{aligned} \tau &= \langle \cos(2\pi z/d) \rangle, \\ \zeta_f &= \langle s \rangle, \\ \zeta &= \langle s \cos(\pi z/d) \rangle, \\ \zeta_1 &= \langle s \cos(2\pi z/d) \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

De grootheid τ is de gebruikelijke orde-parameter (vergelijk verg. (3)); ζ_f en ζ beschrijven de twee fasen met gepolariseerde lagen uit fig. 8. In overeenstemming met de experimenten wordt een ferro-elektrische fase ($\zeta_f \neq 0$) nooit door een minimale vrije energie gestabiliseerd. ζ beschrijft de tendentie tot de vorming van dubbellen bestaande uit gepolariseerde lagen (S_{A2}). Het interessante punt is nu dat uit de reeksontwikkeling (5) blijkt dat fig. 8 niet compleet is. Een additionele term met ζ_1 is vereist, omdat deze van dezelfde orde is in de ontwikkeling als die in τ . Om ζ_1 ongelijk nul te verkrijgen, moet de laag gepolariseerd zijn, maar de polarisatie binnen de laag moet ook van richting wisselen, opdat $\langle s \rangle = 0$. Het zal duidelijk zijn dat ζ_1 geassocieerd moet worden met de S_{A1} -fase. Deze kan verkregen worden door uitgaande van de S_{A2} -fase een aantal discontinuïteiten

in te bouwen waar de dubbellaag over een afstand $z = d$ verschoven is. Op deze wijze kan antiferro-elektrische gecombineerd worden met effectief een monolaagstructuur in het röntgendiffractiepatroon, dat immers een gemiddelde over grote afstanden weergeeft.

In feite zijn op dit moment de experimentele fase-diagrammen al weer rijker dan hier beschreven. De combinatie van anisotrope repulsies en aantrekkende krachten tussen dipolen en geïnduceerde dipolen, zowel met elkaar als onderling, leidt tot een veelheid van mogelijke vormen van smectische A-fasen. De ontrefeling van de structuren en het karakteriseren van de diverse faseovergangen blijkt een fascinerende opgave te zijn.

Referenties

1. Zie b.v. W.H. de Jeu, Ned. T. Nat. **A45** (1979) 136.
2. D.R. Nelson en B.I. Halperin, Phys. Rev. **B19** (1979) 2457.
3. A.F. Bakker, C. Bruin en H. Hilhorst, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 499.
4. R. Pindak, D.E. Moncton, S.C. Davey en J.W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1135.
5. W.L. McMillan, Phys. Rev. **A4** (1971) 1238.
6. B.M. Ocko, R.J. Birgeneau, J.D. Litster en M.E. Neubert, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 208.
7. J. Thoen, H. Marijnissen en W. van Dael, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 204.
8. J. Als-Nielsen, J.D. Litster, R.J. Birgeneau, M. Kaplan, C.R. Safinya, A. Lindegaard-Andersen en S. Mathiesen, Phys. Rev. **B22** (1980) 312.
9. L. Longa en W.H. de Jeu, Phys. Rev. **A28** (1983) 2380.