

ΜΕΣΟΜΟΡΦΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

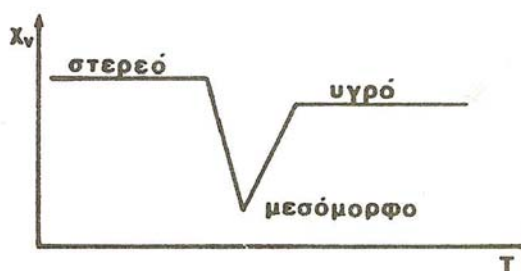
Γενικότητες

Σύμφωνα μ' αυτά που ειπώθηκαν στη Γενική Εισαγωγική, κατά τη μετατροπή ενός σώματος από στερεό σε υγρό και αντίστροφα το σώμα περνάει από μια κατάσταση, που χαρακτηρίζεται ως «μεσόμορφη» ή μεσοφάση». Στην κατάσταση αυτή το σώμα χαρακτηρίζεται ως «μεσόμορφο» ή «μεσογενές» ή «υγρός κρύσταλλος» η «ανισότροπο υγρό».

Όπως για τα αέρια, υγρά και στερεά, έτσι και για τα μεσόμορφα ορίζονται οι συνηθισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για την κατάταξη ενός σώματος στην κατηγορία αυτή. Παλιότερα θεωρούσαν ότι ο αριθμός των ουσιών, που σε συνηθισμένες συνθήκες ανήκουν στην κατάσταση αυτή, ήταν μικρός και αφορούσε κύρια σε ορισμένους αλκαλιστεατικούς σάπωνες, σε ελαϊκά άλατα, στη λεκιθίνη, στην π-αζωξυφενετόλη και σε οργανικές ουσίες με μεγάλη αλυσίδα, που περιείχαν ακραίες ομάδες τις $-OR$ ή $-COOR$ ή ενδιάμεσες ομάδες $-C=C-$, $-C=N-$, $-N=NO-$ κ.τ.λ., θεωρούσαν δηλ. ότι η κατάσταση αυτή αποτελούσε ιδιοτυπία ορισμένων μόνον ενώσεων.

Σήμερα έχει αποδειχθεί, όχι μόνο ότι σε συνηθισμένες συνθήκες ο αριθμός των ουσιών που ανήκουν στη μεσόμορφη κατάσταση, είναι πολύ μεγαλύτερος, αλλά και ότι όλες οι ουσίες πριν λιώσουν ή στερεοποιηθούν περνούν από τη κατάσταση αυτή. Σε πολλές περιπτώσεις η θερμοκρασιακή περιοχή ύπαρξης της μεσόμορφης κατάστασης είναι πολύ στενή η και η μετατροπή υγρό

\rightleftharpoons μεσόμορφο \rightleftharpoons στερεό, πολύ απότομη. Ακόμη η μακροσκοπική εμφάνιση των διαφόρων κατηγοριών μεσόμορφων θα οδηγούσε στην κατάταξη τους είτε στα υγρά (η μόνη οπτική διαφορά απ' αυτά είναι ότι είναι θολά) είτε στα στερεά (η μόνη οπτική διαφορά απ' αυτά είναι ότι είναι λιπαρά). Όλ' αυτά δικαιολογούν, γιατί στην αρχή η μεσόμορφη κατάσταση δεν θεωρήθηκε ως τέταρτη κατάσταση των καθαρών ουσιών, όπως αποδείχτηκε αργότερα με τη βοήθεια της μέτρησης της μαγνητικής διαπερατότητας (Φυσικ. II₁₇₃) σε διάφορες θερμοκρασίες. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ ευαίσθητη και, ανεξάρτητα απ' τις δυσκολίες που αναφέρθηκαν, εντοπίζει με σαφήνεια τη μεσόμορφη κατάσταση (Σχ. 68).



Σχ. 68. Διάγραμμα μαγνητικής διαπερατότητας (X_v) - θερμοκρασίας (T)

Κατηγορίες και τύποι μεσόμορφων

Τα μεσόμορφα σώματα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στους «πλαστικούς κρυστάλλους», που ανήκουν στην «άτακτη κρυσταλλική μεσοφάση», και στους «υγρούς κρυστάλλους», που ανήκουν στην «τακτική ρευστή μεσοφάση».

Οι πλαστικοί κρύσταλλοι αποτελούνται από σφαιρικά μόρια και διατηρούν το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού, απ' όπου προήλθαν με θέρμανση. Η μόνη μακροσκοπική διαφορά τους από το αντίστοιχο στερεό είναι η λιπαρότητά τους, που είναι αποτέλεσμα της περιστροφικής κίνησης των μορίων τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το ακτινογράφημά τους περιέχει τον ίδιο αριθμό κύριων γραμμών και στις ίδιες θέσεις, μόνο που είναι πιο παχιές από του στερεού. Οι πλαστικοί δηλ. κρύσταλλοι είναι στερεά με σχετική αταξία σ' όλα τα μόριά τους, εξαιτίας της περιστροφής τους, και με μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια. Έχουν κύρια ιδιότητες στερεού, αλλά και σε μικρό βαθμό ιδιότητες στερεού, αλλά και σε μικρό βαθμό ιδιότητες υγρού (σχετική αταξία των μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα και σχετική επιφανειακή ρευστότητα).

Οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούνται από επιμήκη μόρια, δεν διατηρούν το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού, απ' όπου προήλθαν με θέρμανση, έχουν όμως τάξη. Η μόνη μακροσκοπική διαφορά τους από το αντίστοιχο υγρό είναι η θολερότητά τους, που είναι αποτέλεσμα της τάξης των μορίων τους. Το ακτινογράφημά τους μπορεί να περιέχει όλες τις κύριες γραμμές του αντίστοιχου στερεού και στις ίδιες θέσεις, μόνο που είναι πιο παχιές και από εκείνες των πλαστικών κρυστάλλων, ή να περιέχει μικρότερο αριθμό γραμμών, όπως στα αντίστοιχα υγρά, μόνο που οι γραμμές αυτές είναι λεπτότερες από τις αντίστοιχες γραμμές του υγρού, εξαιτίας της τάξης στα μόριά τους. Οι υγροί δηλ. κρύσταλλοι είναι υγρά με μεγάλη τάξη σ' όλα τα μόρια τους και με μικρότερη εσωτερική ενέργεια απ' ό,τι τα αντίστοιχα υγρά. Έχουν κύρια ιδιότητες υγρού (ρευστότητα), αλλά και σε μεγάλο βαθμό ιδιότητες στερεού (τάξη, ανισοτροπία).

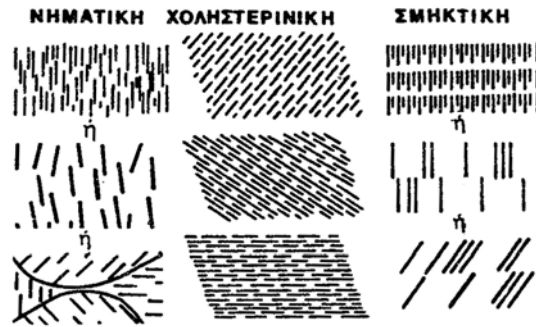
Έτσι τα μεσόμορφα έχουν ιδιότητες στερεών και υγρών.

Οι υγροί κρύσταλλοι ανήκουν σε δύο τύπους, στους «θερμότροπους» και στους «λυότροπους». Στους πρώτους οι μεσόμορφες ιδιότητες παρουσιάζονται με θέρμανση του αντίστοιχου στερεού ή με ψύξη του αντίστοιχου υγρού. Στους δεύτερους οι μεσόμορφες ιδιότητες παρουσιάζονται μόνο σε διάλυμά τους και αποτελούν συνέπεια της αμοιβαίας επίδρασης των μορίων τους και των μορίων του διαλυτικού.

Αν η ταυτοποίηση της μεσόμορφης κατάστασης είναι εύκολη και όταν οι θερμότροποι υγροί κρύσταλλοι προέλθουν από το αντίστοιχο στερεό με θέρμανση και από το αντίστοιχο υγρό με ψύξη, τότε ανήκουν στους «εναντιότροπους θερμότροπους υγρούς κρυστάλλους». Αν η ταυτοποίηση είναι εύκολη μόνο από τη μία πλευρά (απ' την άλλη είναι πολύ απότομη η μεταβολή), τότε ανήκουν στους «μονότροπους θερμότροπους υγρούς κρυστάλλους».

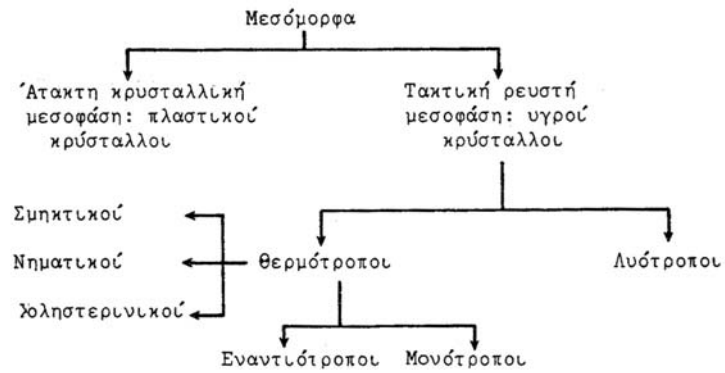
Οι θερμότροποι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε «σμηκτικούς», «νηματικούς» και «χοληστερινικούς». Η βασική διαφορά τους οφείλεται στον τρόπο, που διατάσσονται τα επιμήκη μόριά τους στο χώρο (Σχ. 69).

Στους σμηκτικούς υγρούς κρυστάλλους τα μόριά τους έχουν παράλληλη διάταξη μεγάλης τάξης στο χώρο. Στους νηματικούς, μερική παραλία, μερικές φορές κατά περιοχές. Στους χοληστερινικούς ισχύει ό,τι και για τους νηματικούς, μόνο που τα παράλληλα επίπεδα στο χώρο έχουν νηματικούς κρυστάλλους παράλληλους μεταξύ τους για κάθε επίπεδο, αλλά σε γωνία ως προς το προηγούμενο. Δημιουργείται, έτσι στο χώρο μία έλικα με ορισμένο βήμα.



Σχ. 69. Διάταξη μορίων στα τρία είδη θερμότροπων υγρών κρυστάλλων

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται όλες οι κατηγορίες, οι τύποι και τα είδη των μεσόμορφων.



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΣΟΜΟΡΦΩΝ

Από τις παραπάνω κατηγορίες, είδη και τύπους μεσόμορφων το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι θερμότροποι υγροί κρύσταλλοι και ιδιαίτερα οι νηματικοί και χοληστερινικοί.

Πρώτ' απ' όλα είναι δυνατές οι ακόλουθες μετατροπές: στερεό \rightleftharpoons σηκτικό I \rightleftharpoons σηκτικό II \rightleftharpoons νηματικό \rightleftharpoons υγρό (αίθυλο-πάρα-αμινοκινναμωμική ανισόλη), στερεό \rightleftharpoons χοληστερινικό \rightleftharpoons υγρό, στερεό \rightleftharpoons σηκτικό I \rightleftharpoons χοληστερινικό \rightleftharpoons υγρό, με αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή χοληστερινικό \rightleftharpoons νηματικό γίνεται μόνο με ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία. Αυτό σημαίνει ότι στη μεσόμορφη κατάσταση μπορεί να υπάρχει αλλοτροπία και πολυμορφία όπως στην περίπτωση του S_{μ} και S_{λ} .

Ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία μπορούν ν' αλλάζουν τον προσανατολισμό των νηματικών υγρών κρυστάλλων. Παρουσιάζεται ακόμη σ' αυτούς και το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.

Οι χοληστερινικοί υγροί κρύσταλλοι ανακλούν εκλεκτικά το φως. Το μήκος κύματος, που ανακλάται, εξαρτάται από το μέγεθος του βήματος της έλικάς τους. Το βήμα της έλικας είναι πολύ ευαίσθητο σε ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, στην πίεση (με αύξηση της το μήκος κύματος, που εκπέμπεται, αυξάνει), στις προσμίξεις και ιδιαίτερα στη θερμοκρασία. Ακόμη και για διαφορά εκατοστού του βαθμού μεταβάλλεται το μήκος κύματος, που ανακλάται, δηλ. αλλάζει το χρώμα. Με αύξηση της θερμοκρασίας το μήκος κύματος, που ανακλάται, συνήθως ελαττώνεται. Τελευταία βρέθηκε στο εργαστήριό μας μια νέα παράμετρος, που επηρεάζει το μήκος κύματος: οι ροφητικές ιδιότητες του υποστρώματος (με αύξηση των ροφητικών ιδιοτήτων το μήκος κύματος αυξάνει) και μάλιστα ισχύει η σχέση:

$$(\lambda - \lambda')_T = (-0,1T + 30,28) s' + \left[-121,3 \frac{10^6}{T} + 1351 \right]$$

όπου λ : μήκος κύματος μεγίστου, λ' : μήκος κύματος μεγίστου με υπόστρωμα μαύρο γυαλί, s' : ροφητικές ικανότητες υποστρώματος (mg/m^2 μεθυλενοκυανού για 23 ώρες ρόφηση) και T : απόλυτη θερμοκρασία).

ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι πλαστικοί κρύσταλλοι δεν έχουν βρει εφαρμογή μέχρι τώρα, ούτε, οι σηκτικοί υγροί κρύσταλλοι. Όμως οι τελευταίοι έχουν μεγάλο ενδιαφέρον στη βιολογία και γενικά στους ζωντανούς οργανισμούς.

Οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι έχουν πολλές εφαρμογές:

α) Συστήματα απεικόνισης. Χρησιμοποιούνται σε οθόνες τηλεόρασης (και μεγάλων διαστάσεων), υπολογιστών (μικρών και μεγάλων), ρολογιών, για φωτεινές υπογραφές σε συνδυασμό με μικρής έντασης ηλεκτρικά πεδία. Η φωτεινότητα είναι πολύ μεγάλη με μικρή κατανάλωση ενέργειας.

β) Πολωτικά φίλτρα. Η παράλληλη διάταξη των μορίων των νηματικών υγρών κρυστάλλων και επόμενα η ανισοτροπία τους προκαλεί πόλωση του φωτός. Έτσι χρησιμοποιούνται ως πολωτικά φίλτρα.

γ) Χρήση στη Φυσικοχημεία. Αν μία ουσία διαλυθεί σε νηματικό υγρό κρύσταλλο, είναι δυνατό στο διάλυμα αυτό να γίνουν προσδιορισμοί για τη διαλυμένη ουσία, όπως για τη δομή του μορίου της [φασματοσκοπίες UV, IR, N.M.R., E.S.R, Mössbauer (Φυσικ. Π₁₇₂)], για τις διηλεκτρικές ιδιότητες της και το ιξώδες της (για υγρή ουσία σε διάλυση), που δεν μπορούν να γίνουν σε διάλυμα της ίδιας ουσίας σε υγρό διαλυτικό.

Χρησιμοποιούνται ακόμη ως υγρή φάση στην αέρια-υγρή χρωματογραφία με πολύ καλύτερα αποτελέσματα, ως προς τον διαχωρισμό και προσδιορισμό των αερίων ουσιών.

δ) Υπολογιστές. Οι παραμορφώσεις (αλλαγή προσανατολισμού), που παθαίνουν οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, είναι αντιστρεπτές. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υπολογιστές για μνήμη.

Οι χοληστερινικοί υγροί κρύσταλλοι έχουν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες εφαρμογές:

α) Θερμόμετρα. Η ευαισθησία τους σε θερμοκρασιακές αλλαγές (αλλαγή χρώματος) οδήγησε στη χρησιμοποίησή τους για θερμόμετρα. Συνήθως είναι εγκλωβισμένοι σε μικρά πλαστικά σφαιρίδια σε χαρτί.

β) Θερμογραφία. Η κυριότερη εφαρμογή τους είναι στην Ιατρική, όπου χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση του καρκίνου του στήθους γυναικών και του δέρματος.

γ) Εντοπισμός βλάβης στα ηλεκτρονικά συστήματα. Μη αλλαγή χρώματος στη βλάβη.

δ) Στους αεροδυναμικούς και υδροδυναμικούς ελέγχους. Στις περιοχές τυρβώδους ροής η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τις περιοχές στρωτής ροής και αυτό ανιχνεύεται με την αλλαγή χρώματος των χοληστερινικών.

ε) Μη καταστρεπτικές δοκιμές. Ελέγχονται κακές συγκολλήσεις μετάλλων, ρωγμές κ.τ.λ.

στ) Μέτρηση πίεσης. Η αλλαγή χρώματος με τη πίεση οδήγησε στην κατασκευή οργάνων για τη μέτρησή της.

ζ) Μέτρηση τάσης. Απ' την αλλαγή χρώματος.

η) Μέτρηση ροφητικών και καταλυτικών με ρόφηση ιδιοτήτων. Αποτελεσματικότητα αμμοβολής (Εφαρμ. Ηλεκτρ. Α). Χημική δραστηριότητα. Προδιάθεση διάβρωσης. Δομή χοληστερινικών. Προέκταση χρήσης. Η παράμετρος, που βρέθηκε τελευταία, της εξάρτησης του μήκους κύματος που ανακλάται, από τις ροφητικές ικανότητες του υποστρώματος οδηγεί στην δυνατότητα:

α) Μέτρησης των ροφητικών και καταλυτικών με ρόφηση ικανοτήτων επιφανειών στερεών: όσο μεγαλύτερο το μήκος κύματος, τόσο μεγαλύτερες αυτές οι ιδιότητες.

β) Οι επιφάνειες των μετάλλων, πριν επιμεταλλωθούν με ανθεκτικότερα μέταλλα στη διάβρωση ή με παθητικότερα (Εφαρμ. Ηλεκτρ. Α) ή να βαφούν με αντιδιαβρωτικά χρώματα (Εφαρμ. Ηλεκτρ. Α), καθαρίζονται κύρια με αμμοβολή (Εφαρμ. Ηλεκτρ. Α). Σε μερικά τμήματα των επιφανειών μπορεί να μείνουν οξείδια (κύρια FeO, που είναι διαφανές και άχρωμο και δεν φαίνεται). Η επίχρισή τους με χοληστερινικούς υγρούς κρυστάλλους θα οδηγήσει σε σαφή χρωματική διαφορά μεταξύ καθαρής και ακάθαρτης επιφάνειας (διαφορετικές ικανότητες ρόφησης).

γ) Η χημική αντίδραση αρχίζει στα ενεργά κέντρα του στερεού, δηλ. όσο οι ροφητικές ικανότητες είναι μεγαλύτερες, τόσο η δραστηριότητα μεγαλύτερη.

δ) Το ίδιο με το (γ) ισχύει και για τη διάβρωση.

ε) Η παραμορφωσιμότητα (η μεταβολή του βήματος και έλικας) των χοληστερινικών οδηγεί σε συμπεράσματα για τη δομή τους.

στ) Η μετατόπιση από ροφητικά υποστρώματα του μήκους κύματος, που ανακλάται, προς μεγαλύτερο, οδηγεί στη δυνατότητα χρησιμοποίησης για τα α-ε χοληστερινικών, που ανακλούν υπεριώδες χωρίς το υπόστρωμα.