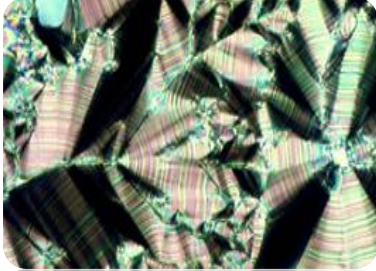


البلورات السائلة (LC) Liquid Crystals



البلورات السائلة حالة وسطي (Mesophase) وصفت بأنها حالة رابعة للمادة،

سميت أولاً بالبلورات المائعة (Flowing crystals) والبلورات العائمة (Fluid

crystals) تظهر ما بين الطور الصلب (Solid Phase) الذي تكون فيه حركة

الجزيئات مقيدة في الشبكة الثلاثية الأبعاد وذات تنظيم جزيئي متكامل موقعا واتجاهاً،

والطور الايزوتروبي (Isotropic Phase) الذي تتحرك الجزيئات فيه بحرية ويعد ذا تنظيم عشوائي، كما في الشكل

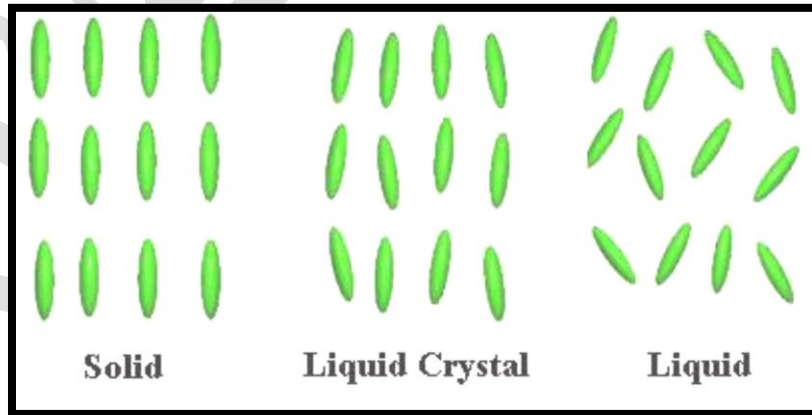
(1-1)، تكون البلورات السائلة صلبة خطية، قضيبية أو صفائحية الشكل. وعلى الرغم من أن البلورات السائلة تُظهر

خواص معينة تعود إلى الحالتين الصلبة والسائلة ألا إنها تمتلك ميزات خاصة غير موجودة في الحالتين كلتيهما (الصلبة

والسائلة) ويعد عالم النبات النمساوي (Friedrich Reinitzer) عام (1888) أول من لاحظ هذه الحالة عند دراسته

لبنزوات الكولسترول، إذ وجد أن هذه المادة تنصهر في درجة حرارة تبلغ (146°C)، ولكنها لا تنصهر بشكل كامل

حتى تصل إلى درجة حرارة (179°C) وفي هذه الحالة الوسطية تكون المادة غير شفافة.

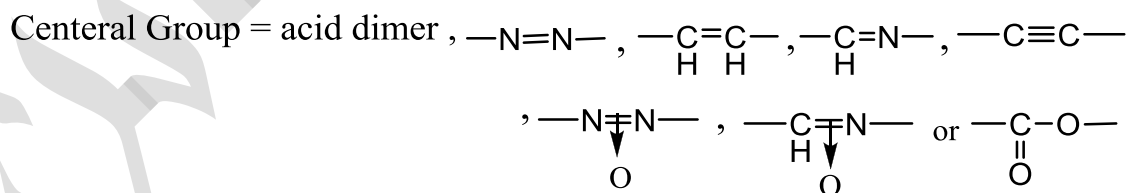
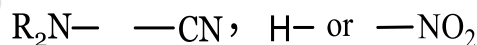
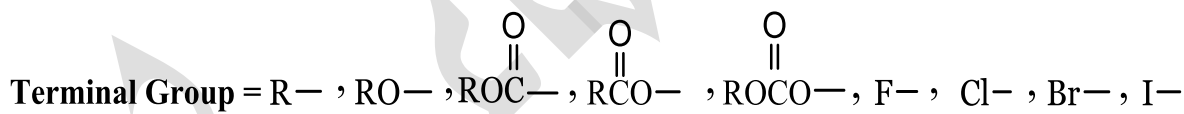


شكل(1-1): الانهيار المرحلي للشبكة البلورية في الطور الصلب

في عام (1889) اطلق عليها البلورات السائلة العالم الفيزيائي (Ottolehan). أما (Freidel) عام (1922) فهو أول من قام بدراساتها مجهرياً وأطلق عليها الحالة المتوسطة (Mesophase) ولذلك تسمى المواد التي تظهر هذه الخاصية بالبلورات السائلة (Liquid crystals) اذ تمكن من تمييز ثلاثة أصناف من التركيب البنائية للأطوار البلورية السائلة واصفاً التركيب البنائي لكل صنف معرّفاً إياه بمصطلح وحسب الانتظام السائد في الشكل الهندسي للطور المعني، وهي التركيب النيماتي، الكوليسترولي والسمكتي. يوضح المخطط (1-1) التركيب العام للجزيئات التي تُظهر الحالة البلورية والتي تسمى بالوحدة المولدة للحالة الوسطية (الوحدة الميزوجينية (Mesogenic) (Unit).

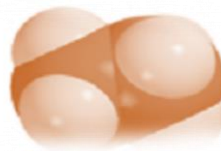
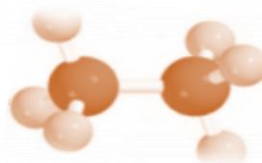
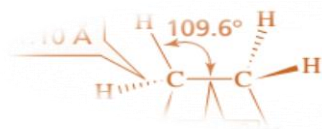


اذ إن :-

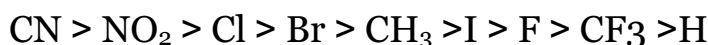


مخطط (1-1): التركيب العام للجزيئات التي لها القابلية على اظهار الحالة

البلورية السائلة (الوحدة الميزوجينية).



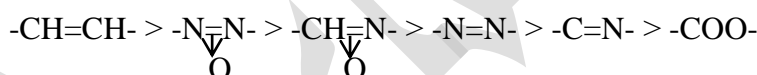
Terminal Group: فائدتها المحافظة على الاستقطاب (Polarity) داخل الجزيئة وتثبيت خطيتها. ويؤثر اختلاف المجاميع أو طول السلاسل في خواص الجزيئة ولاسيما درجة حرارة الانتقال بين الأطوار المختلفة وأن وجود المجاميع الطرفية يتبع الترتيب الآتي:



إذ أن المجاميع الطرفية لها الأثر الكبير في الاستقرار الحراري وفي زيادة احتمالية ظهور الأطوار البلورية السائلة.

Aromatic Ring: تسبب الاستقطاب العالي نتيجة الرنين وتثبيت الصلادة (Rigidity).

Ceneral Group: تمثل روابط وسطية تعمل على تثبيت خاصيتين رئيسيتين لا بد من وجودهما، الخطية والصلادة، وأن وجود هذه المجاميع يعمل تعزيز صلادة الجزيئة نتيجة لوجود حالة الرنين العالية وكذلك تعمل على اتساع التعاقب الإلكتروني على طول محور الجزيئة، وأن وجود هذه المجاميع يتبع الترتيب التالي في احتمالية ظهور الأطوار البلورية السائلة وزيادة استقرارها الحراري.



أن للبلورات السائلة صفات خاصة تتميز بها عن الحالة السائلة والحالة الصلبة إذ توصف الجزيئات التي تمتلك الخواص البلورية السائلة بأنها ذات شكل اسطواني وأن نسبة طول الجزيئة إلى معدل قطرها يساوي: $L/d \geq 4.0$ (6.4)

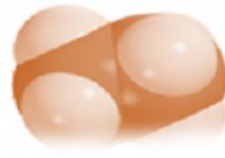
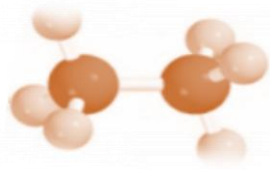
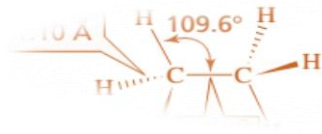
إذ إن: L = طول الجزيئة ، d = معدل قطر الجزيئة

هناك بعض الخصائص التركيبية العامة في معظم الجزيئات العضوية التي تجعل إمكانية امتلاكها للصفة البلورية السائلة، فمثلاً البلورات السائلة الخطية تتميز بما يلي:-

1- الخطية Linearity

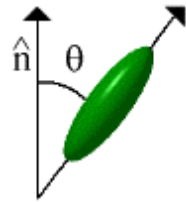
2- الاستقطابية Polarizability

3- الصلادة Rigidity



معامل الانتظام (\bar{S}) Order Parameter

يمثل مقياس مدى انتظام الجزيئات الواحدة الى الاخرى بحيث يكون هذا الترتيب متناسقاً ومتوازياً بين الجزيئات وقد ادخل هذا المصطلح العالم السوفيتي (Tswetkov) ويمكن تمثيلة بالمعادلة الاتية:



$$\bar{S} = \frac{1}{2}(3\cos^2 \Theta - 1)$$

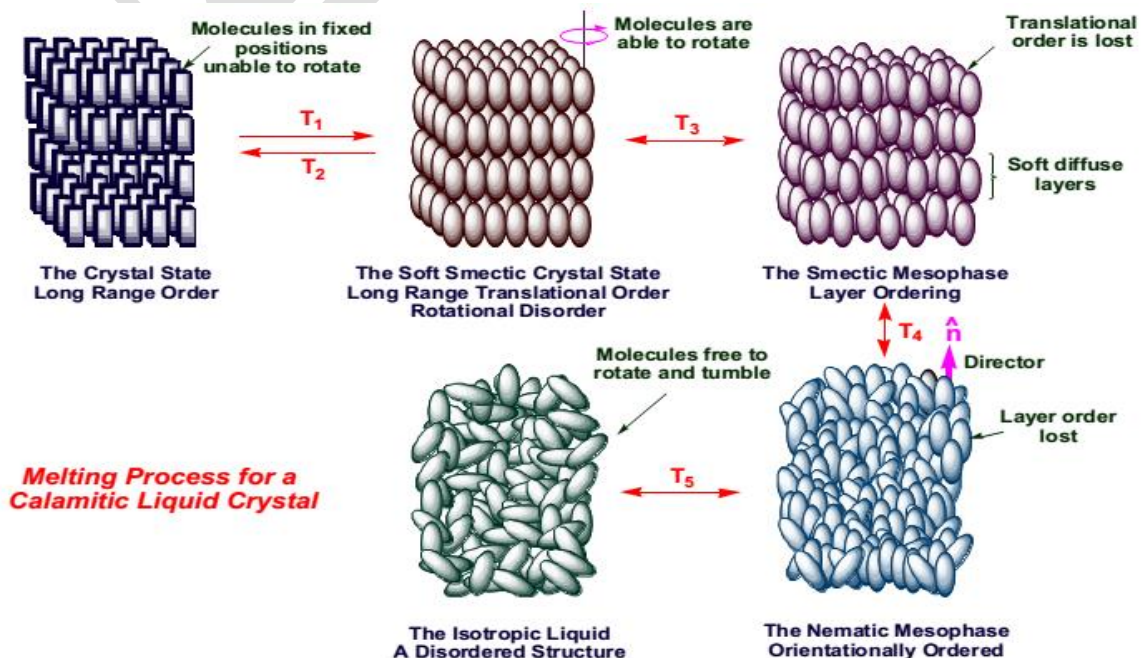
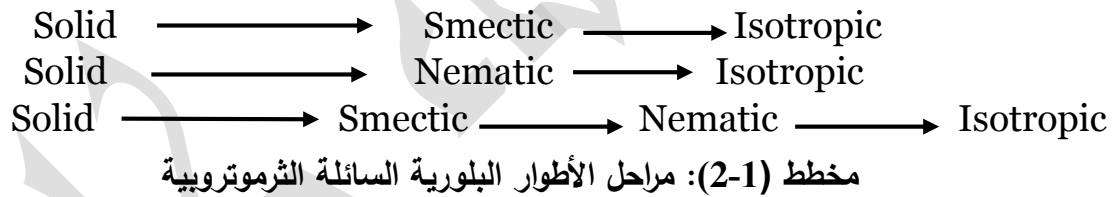
إذ ان (Θ) تمثل الزاوية المحصورة بين ترتيب الجزيئة ومحور التناظر العمودي. تكون قيمة معامل الانتظام مساوية للواحد في الحالة البلورية **Crystal phase** ومساوية الى الصفر في الحالة السائلة **Isotropic**، اما قيمة معامل الانتظام للبلورات السائلة فهي تتراوح بين الواحد والصفر إذ انه عند انصهار الجزيئات تترتب بشكل اقل انتظاماً عما كانت عليه في الحالة البلورية، وحالة عدم الانتظام هذه تزداد بزيادة درجة الحرارة.

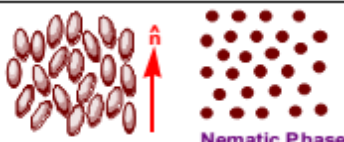






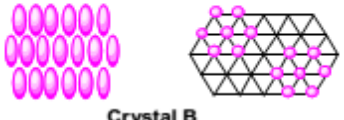
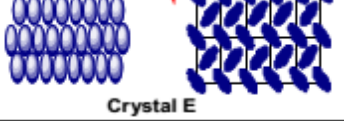
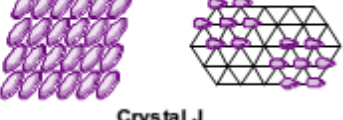



كيفية نشوء الأطوار البلورية السائلة

بينت الدراسات أن هناك عدداً كبيراً من المركبات العضوية تُظهر أكثر من خطوة واحدة عند مرورها بالحالة الصلبة إلى الحالة السائلة وأن هذه الخطوة تكون متمركزة في المدى الواقع بين حالة الانتظام العالي ثلاثي الإبعاد (الحالة البلورية) وحالة عدم الانتظام (الحالة السائلة). ومن خلال دراسات الأشعة السينية (**X-Ray**) للمركبات التي تظهر تلك الأطوار الوسطية وجد أن هناك تبايناً في الشكل الهندسي وهذا يفسر بعدم تساوي القوى الجزيئية البينية (**Intermolecular Force**) في جميع الاتجاهات بسبب استطالة الجزيئات والترتيب المتوازي لها. مما ورد أعلاه نستطيع أن ندرك أن الأطوار البلورية السائلة تتكون بواسطة انتقال مرتبة ترتيب الروابط الجزيئية إلى مستوى اقل انتظاماً مما في الحالة البلورية وهذا يتم بحالتين:

(1) الحالة الأولى: إضافة أحجام معينة من مذيبات قطبية مناسبة إلى كميات محددة من مركبات عضوية، تعمل هذه المذيبات على إعادة ترتيب مرتبة الروابط بين الجزيئات لحالة اقل انتظاماً وإعطاء الأطوار البلورية السائلة معتمدة على التغير في التركيز والتجاذب الحاصل بين المذاب والمذيب وتسمى البلورات الناتجة من هذه الحالة بالبلورات السائلة اللايوتروبية (Lyotropic Liquid Crystals).

(2) الحالة الثانية: تتضمن إعادة ترتيب القوى الجزيئية البينية للحالة البلورية بسبب الارتفاع التدريجي لدرجة الحرارة واستناداً لذلك إن نوعية الطور الوسطي المتكون يعتمد على مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لتغيير نظام الترتيب المتوازي للجزيئات ضمن الشبكة البلورية، إذ إن تحطم احد الأبعاد الثلاثية للشبكة البلورية يؤدي إلى تكوين الطور السمكتي (Smectic Phase)، وهو نظام ذو بعدين، وعند الاستمرار بالتسخين فأما أن يتحطم احد البعدين المتبقين وإعطاء نظام ذي بعد واحد (Nematic Phase) أو أن تتحطم جميع القوى الجزيئية البينية للبعدين المتبقين في آن واحد مؤدياً إلى تكوين الطور السائل (Isotropic Phase)، كما أنه بالإمكان تحويل الشبكة البلورية الصلبة مباشرة إلى الطور النيماتى. تسمى البلورات السائلة الناتجة من التغير في درجة الحرارة بالبلورات السائلة الترموتروبية (Thermotropic Liquid Crystals)، كما في المخطط (2-1):

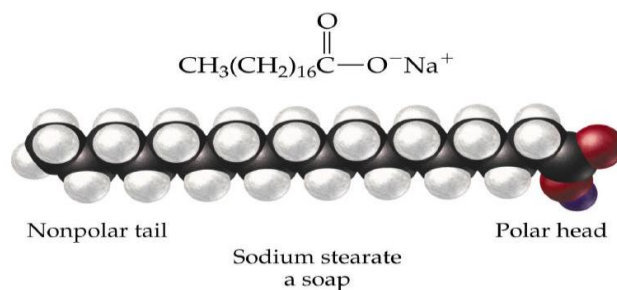


 <p>Nematic Phase</p>		Structures of Calamitic Nematic and Smectic Liquid Crystal Phases (Plan and Side Views)		
Orthogonal Phases		Tilted Phases		
 <p>Smectic A</p>  <p>Hexatic Smectic B</p>		 <p>Smectic C (<i>synclinal</i>)</p>  <p>Hexatic Smectic I</p>	 <p>Smectic C_{alt} (<i>anticlinal</i>)</p>  <p>Hexatic Smectic F</p>	Short Range Order
 <p>Crystal B</p>  <p>Crystal E</p>		 <p>Crystal J</p>  <p>Crystal K</p>	 <p>Crystal G</p>  <p>Crystal H</p>	

Classification of liquid crystals تصنيف البلورات السائلة

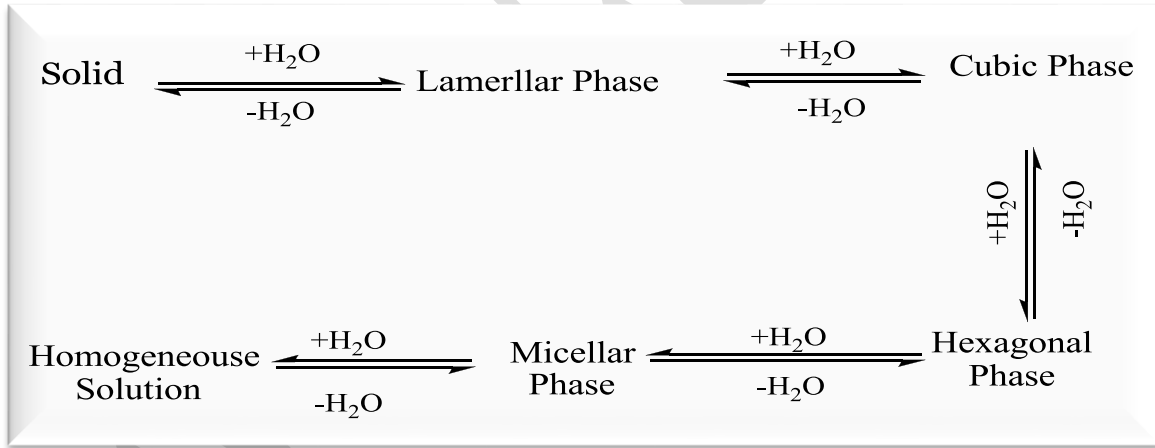
تصنف الحالة البلورية السائلة إلى:-

(1) البلورات السائلة اللايوتروبية (*Lyotropic Liquid Crystals*):



ينشأ هذا الصنف من البلورات السائلة عند إضافة حجوم محددة من مذيب قطبي مثل الماء والكحول إلى كميات محسوبة من مركبات عضوية أمفيغرافية في درجة حرارة الغرفة أو في درجات حرارية أعلى. وكما هو معروف إن التركيب البنائي الجزيئي لمركب أمفيغرافي يتكون من رأس أيوني يجذب إلى المذيب القطبي (Hydrophobic) وذيل بارافيني (غير قطبي) ينفر من المذيب القطبي (Hydrophobic) ومثال على هذه المركبات، أملاح الحوامض الشحمية في الماء، فالمحاليل المائية للصابون تعد أنظمة لايوتروبية متعددة المكون، والذيل البارافينية لجزيئات ملح الحامض الشحمي الذائبة بعضها في بعض، تترتب ليكون هناك أقل ما يمكن من التماس مع جزيئات الماء مكونة بذلك طبقة ثنائية.

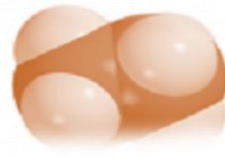
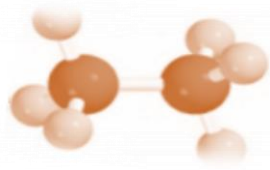
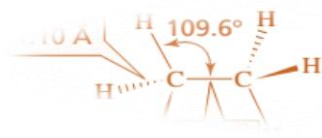
يمكن الحصول على سلسلة من الأطوار الوسطية اللايوتروبية التي ينحصر ظهورها في المدى الواقع ما بين الحالة الصلبة والحالة السائلة وذلك بزيادة تركيز المذيب، ثم إن انعكاس نظام تكوين هذه الأطوار الوسطية يحصل عن طريق استخلاص المذيب تدريجياً، أي أن تركيز المركبات العضوية في المذيب وطبيعة التجاذب بينهما هو العامل المؤثر في الانتقال من طور إلى آخر، يوضح المخطط (3-1) هذه الحالة.



مخطط (3-1): الأطوار الوسطية اللايوتروبية

(2) البلورات السائلة الترموتروبية (Thermotropic Liquid Crystals)

يعتمد هذا النوع من البلورات السائلة على درجة الحرارة ومقدار التغير الحاصل فيها لذلك تدعى بالأطوار الوسطية المحفزة بالحرارة (Temperature Induced Mesophase) ولقد أسهم العديد من العلماء في تشخيص عدد كبير من المركبات ذات الأنظمة الترموتروبية ومنهم العالم (Sakman) عام (1966) والعالم (Demus) عام (1973) أذ وجد أن عدداً كبيراً من هذه المركبات يمر عبر عدة أطوار وسطية عند زيادة درجة الحرارة من الحالة الصلبة وصولاً



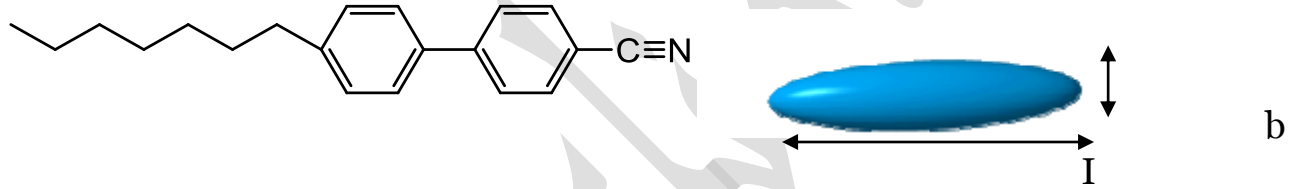
المحاضرة الاولى

البلورات السائلة

إلى الحالة الايزوتروبية (السائلة) وأطلق على مثل هذه المركبات تسمية متعدد الأطوار الوسطية. ثم إن انعكاس نظام تكوين هذه الأطوار الوسطية يحصل عند التبريد، ويطلق على مثل هذا النوع من الأطوار البلورية السائلة التي تظهر في أثناء التسخين والتبريد بثنائية الحالة الوسطية (**Enantiotropic**) أما الأطوار البلورية السائلة التي تظهر في حالة واحدة فقط (اما عند التبريد او التسخين) فيطلق عليها أحادية الحالة الوسطية (**Monotropic**). يمكن تصنيف البلورات السائلة الترموتروبية الى ثلاث اصناف:

أ- البلورات السائلة الترموتروبية القضيبيية Calamictic Liquid Crystals

يمتلك هذا النوع من الميزوجينات شكل طولي (**Elongated Shape**) مسؤول عن ظهور الصفات الانزوتروبية (**Anisotropy** أي التباين في الصفات الفيزيائية) المهمة في الشكل الجزيئي للميزوجينات الترموتروبية، لكي يحصل انصهار حراري مرحلي للميزوجين لابد ان تكون القوى الضمنية الجزيئية متباينة في الصفات الفيزيائية بمقدار مناسب وهذا ناتج من كون طول الجزيئة (I) اكبر بكثير من العرض (B) كما موضح في الشكل (2-1)



شكل (2-1): رسم تخطيطي للجزيئة البلورية السائلة القضيبيية.

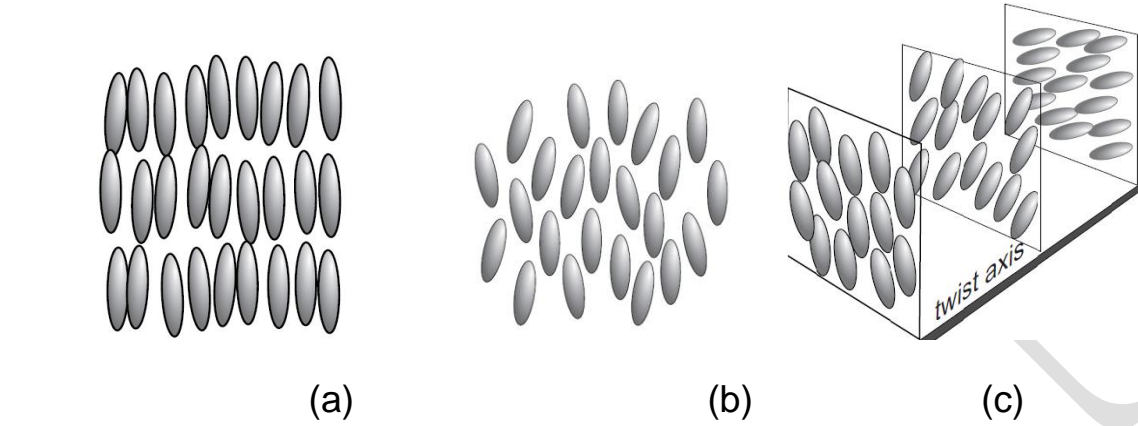
يمكن تصنيف البلورات السائلة الترموتروبية القضيبيية استنادا إلى انتظامها الجزيئي إلى:

(a) الطور السمكتي (**Smectic Phase**). (b) الطور النيماتى (**Nematic Phase**).

(c) الطور الكولسترولي (**Cholestric Phase**).

الشكل (3-1) يوضح ترتيب المحاور الطولية للجزيئات في هذه الأطوار.

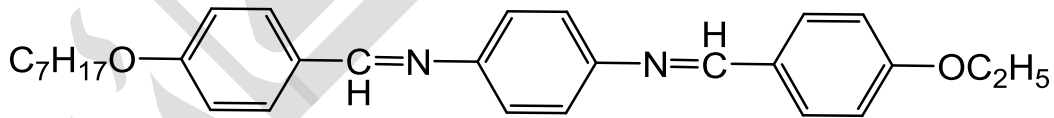
في هذه الأطوار.



شكل (1-3): ترتيب المحاور الطولية للجزيئات في
الأطوار (a) سمكتي (b) نيماتى (c) كولسترولى

(a) الطور السمكتي (Smectic Phase)

اشتق اسم الطور من الكلمة الاغريقية (Smectous) وتعني شبيه الصابون، وفي هذا الطور تكون المحاور الطولية للجزيئات مرتبة بشكل يوازي بعضها بعضاً في تركيب طبقي تتحرك في اتجاهين وهي اقل حرية في الحركة من الطور النيماتى، لذلك يكون الطور السمكتي اقرب إلى الحالة الصلبة منه إلى الحالة السائلة. لهذا الطور تسعة تراكيب وصفت في الادبيات، وهي $(S_A, S_B, S_C, S_D, S_E, S_F, S_G, S_H \text{ and } S_I)$. وأن التركيب الأساسي لهذا الطور وصفه Friedel، والتسلسل الأبجدي يعود إلى أسبقية اكتشاف كل نوع، وقد اكتشف حديثاً الأطوار السمكتية (S_k, S_J) في المركب أدناه:



يقسم الطور السمكتي اعتماداً على:-

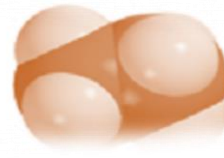
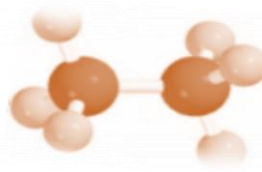
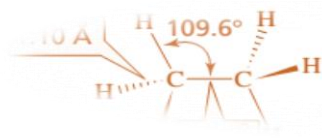
1- ميل المحاور الطولية للجزيئية نسبة إلى العمود المقام على مستوى الطبقة الذي يشمل:-

A. تترتب الجزيئات عمودياً بالنسبة للطبقات ويكون الطور الوسطي لهذا النوع أحادي المحور (Uni-axial)،

وتشمل الأطوار السمكتية (S_A, S_B, S_D, S_E)

B. اتخاذ الجزيئات ترتيباً تشكلياً فيه زاوية معينة مع العمود المقام على مستوى الطبقة وتكون ثنائية المحور

(Bi-axial) تسمى بالأطوار السمكتية المائلة (Tilted) وتشمل الأطوار السمكتية $(S_C, S_F, S_G, S_H, S_I, S_J, S_K)$.



2- انتظام الطبقات (وفق رص الجزيئات في الطبقات) ويشمل:

A. البلورات السائلة ذات الطبقات التركيبية

Smectic Liquid Crystals with Structural Layers

يضم هذا الصنف البلورات السائلة السمكتية الأعلى انتظاماً، إذ تنتظم الجزيئات في كل طبقة بنظام يشبه نظام البلورات Crystals لتشكل كل طبقة تنظيماً شبكياً ثنائي الإحداثيات ويشمل الأطوار السمكتية ($S_B, S_E, S_G, S_H, S_J, S_K$).

(b) البلورات السائلة ذات الطبقات غير التركيبية

Smectic Liquid Crystals With Unstructured Layers

ويكون هذا الصنف أطواراً سمكتية أقل انتظاماً من الأنواع السمكتية التركيبية بسبب كون موقع الجزيئات في هذا النوع يكون بشكل عشوائي لكل طبقة من هذه الطبقات وتشمل الأطوار السمكتية (S_A, S_C, S_D, S_F). وفيما يأتي توضيح لبعض الأطوار السمكتية الأكثر شيوعاً:-

(1) الطور السمكتي (A) Smectic A Phase

يرمز للطور السمكتي (A) بالأحرف S_A ويعد العالم (Friedel) أول من اكتشف هذا الطور ويصنف ضمن الأطوار السمكتية العمودية. يتصف هذا الطور بانتظام عال مقارنة بالطور النيماتى إذ تترتب الجزيئات في هذا الطور على شكل طبقات وتنتظم كل طبقة بشكل مواز للعمود المقام على مستوى الطبقة. وقد أثبتت دراسات الأشعة السينية أن سمك كل طبقة في هذا الطور يكون مساوياً لطول الجزيئة في الحالة الايزوتروبية (Isotropic State) مما يدل على أن الجزيئات تترتب بصورة عمودية على مستوى الطبقات.

(2) الطور السمكتي (B) Smectic B Phase

يمثل احد الأطوار السمكتية العمودية، الذي تترتب فيه الجزيئات على شكل طبقات تنتظم كل طبقة بشكل مواز للعمود المقام على مستوى الطبقة بصورة مشابهة للطور السمكتي (A) إلا أن جزيئات الطور السمكتي (B) تكون أكثر انتظاماً ضمن الطبقة الواحدة وبتراصف كبير وبشكل سداسي منتظم (Hexagonal).



(3) الطور السمكتي (C) Smectic C Phase

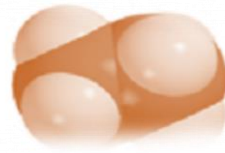
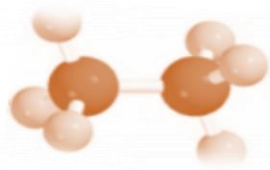
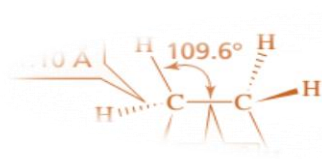
إن ترتيب الجزيئات في هذا الطور يكون مشابهاً للتنظيم الجزيئي للطور السمكتي (A) لكنه يختلف عنه بزاوية الميل (Tilt-Angle) وتم تشخيص هذا الميل بالأشعة السينية ووجد أن سمك الطبقة هو أقل من طول الجزيئة. الشكل (4-1) يبين الاشكال الهندسية للأطوار المائلة والعمودية للبلورات السائلة السمكتية .

Phases	Structure Model	Phases	Structure Model
S _A		S _G	
S _B		S _H	
S _C		S _I	

شكل (4-1): الاشكال الهندسية للأطوار المائلة والعمودية للبلورات السائلة.

b الطور النيماتى (Nematic Phase).

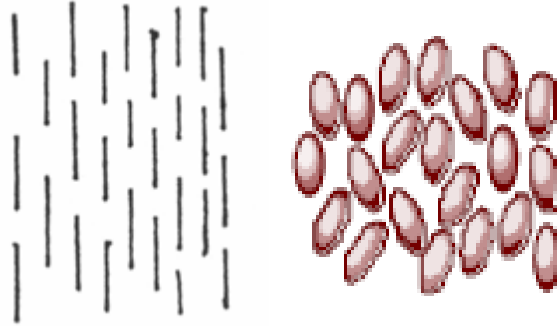
إسم الطور مشتق من الكلمة الإغريقية (Nematous) التي تعني (خيطي)، وترتيب الجزيئات يكون اقرب إلى العشوائية، إذ تكون المحاور الطولية للجزيئات متوازية عشوائياً، وتتحرك في ثلاث اتجاهات وأقل انتظاماً من الطور السمكتي (Smectic Phase)، ويعد من ابسط أنواع البلورات السائلة وهو أقرب إلى الطور السائل نظراً لأنه نظام احادي البعد ذو حرية عالية، نظراً لانزلاق الجزيئات بعضها على بعض ويعد الانتظام الجزيئي لهذا الطور ابسط الانتظاميات الموجودة في الأطوار البلورية السائلة الاخرى لامتلاكه مدى واسع من الانتظام ألتجاهي من خلال اصطفاف الجزيئات بصورة متوازية تقريباً. ونتيجة لعشوائية الجزيئات وحرية حركتها تكون قليلة اللزوجة وتمتلك بصورة عامة مدى واسع من درجات حرارة الانتقال وتتأثر بالمجال الكهربائي والمغناطيسي وكذلك تكون المركبات المكونة



المحاضرة الاولى

البلورات السائلة

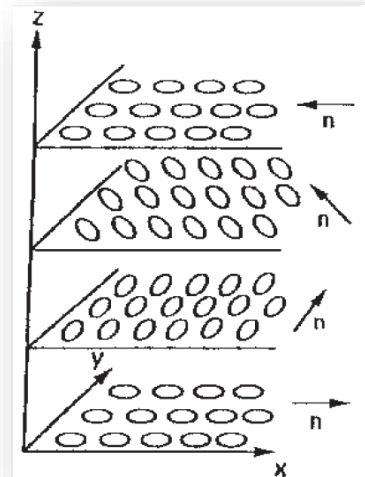
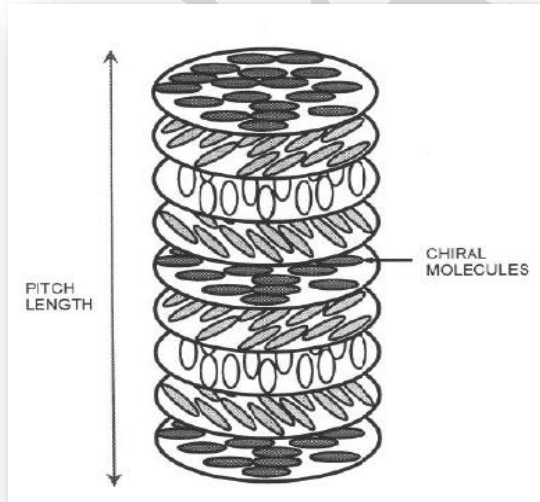
للطور النيماتى غير فعالة بصرياً أو تتكون من مزيج راسيمي. الشكل (1-5) رسم تخطيطي لجزيئات البلورات السائلة في الطور النيماتى



(1-5): رسم تخطيطي لجزيئات البلورات السائلة في الطور النيماتى.

(c) الطور الكوليسترولى (Cholestrtric Phase).

لوحظ هذا الطور لأول مرة في (Cholesteryl ester) وأغلب مركبات هذا الصنف هي مشتقات للكولسترول، حيث أن هذا الطور يظهر في المركبات التي تحوي مركز كيرالية (Chiral Center) يكون ترتيب الجزيئات بشكل طبقات وتكون محاور الجزيئات مرتبة بصورة موازية بعضها البعض ضمن الطبقة الواحدة ولكنها غير متوازية مع الطبقة التي تليها. وأن هذا الطور هو أحد صور الطور النيماتى ويسمى عادةً بالطور النيماتى المبرم (Twisted Nematic Phase). الشكل (1-6) رسم تخطيطي للجزيئات البلورية السائلة في الطور الكوليسترولى



شكل (1-6): رسم تخطيطي للجزيئات البلورية السائلة في الطور الكوليسترولى