

ZGODOVINA RAZISKOVANJA TEKOČIH KRISTALOV (3. del)

Stanislav Južnič*

The History of Liquid Crystals Research
(Part 3)

5.7 Lehmann v Achnu, Dresdnu in Karlsruheju: raziskovanje tekočih kristalov znotraj nove veje znanosti, fizikalne kemije

(nadaljevanje iz prejšnje številke)

Lehmann se je dolgo boril za priznanje obstoja kemijsko enotnih tekočih kristalov. Njegove težave so izvirale iz stoletne Haüyjeve definicije kristala kot trdne snovi, ki jo je bilo treba spremeniti glede na nova odkritja. Med Lehmannovi nasprotniki je bil tudi Quincke, ki je 25.7.1894 opazoval kristal benzenholesterola, ki mu ga je priskrbel prijatelj Hans Heinrich Landolt¹. Zaradi svojih izkušenj z liotropnimi tekočimi kristali je menil, da so tudi termotropni tekoči kristali zmesi z oljnato tekočino, podobni mielinu, in je kritiziral Lehmannove trditve². Quincke je menil, da podlaga vpliva na nastanek anizotropije v usedlini, Lehmann pa je dokazoval, da gre za notranjo lastnost tekočih kristalov³. Po drugi strani pa je Quincke že v naslov 25.7.1894 postavil idejo o Rungovi in Lehmannovi »tvorni sili« oziroma prosti volji pri tvorbi mehurčkov, pen in mielinskih oblik. Ideja je dve desetletji pozneje močno vplivala na opis preskokov elektronov med Bohrovimi orbitalami⁴.

Lehmann je leta 1895 opravil prva opazovanja liotropnih tekočih kristalov v dobro definiranih kemijskih sistemih s polarizirano svetlobo. Opazoval je amonijsko kislino v majhni količini vode, ki so jo pogosto uporabljali tudi kot mazivo za stroje⁵. Quincke je opisal mielinske oblike v raztopinah nekaterih mil kot zmesi, ki vsebujejo trdne kristale in zato kažejo dvojni lom. Dokazal je, da površinska napetost na meji med oljem

in alkalijsko snovjo ali milnico vpliva na tvorbo mielinskih oblik⁶.

Quincke je izpostavil celo Forbesovo prvenstvo pri uporabi izraza »tekoči kristal«, vendar ga je Lehmann na 78. zborovanju nemških naravoslovcev in zdravnikov 21.9.1906 hudomušno zavrnil z navedbo dialoga med prijateljem kemikom Müllerjem in kristalografom Schultzom iz Züricha o Heraklitu, ki je že pred tisočletji trdil, da »vse teče«. Podobne navedbe je Lehmann našel tudi v Goethejevem Faustu in Haecklovi splošni morfologiji iz leta 1866⁷. Tekočim kristalom kot posebnemu stanju snovi je nasprotoval tudi Tammann. Motnost tekočih kristalov je bila zanj dodaten argument za njihovo sestavljenost. Vendar pa so bili poskusi njegovega učenca Rotarskega za dokazovanje emulzijske sestave tekočih kristalov leta 1901 in 1903 izvedeni preveč pomanjkljivo. Schenck, ki mu je Tammann dostavil Rotarskijeve preparate, je ugotovil, da niso bili dovolj čisti. To je seveda sprožilo kritike tudi proti drugim Tammannovim trditvam⁸.

Na Tammannovo kritiko, poslano februarja 1902, je že 30.5.1902 odgovoril Lehmann z ugotovitvijo, da pod mikroskopom ni opaziti motnosti enostavnih tekočih kristalov. Z novo teorijo svetlobe in W. Kaufmannovo teorijo elektronov je zavračal staro teorijo prostorske mreže, po kateri bi simetričnost in sestava posameznih molekul določala optične lastnosti kristala. Teorija o treh agregatnih stanjih snovi pa se mu je tako ali tako zdela nevzdržna, glede na to, da so pri amoniaku poznali pet trdnih stanj, tako da se mu zveznost agregatnih stanj v Van der Waalsovem pomenu ni zdela sprejemljiva. Sprejemljivejša se mu je zdela termodinamika Gibbsa s faznim pravilom iz leta 1876, ki je bilo objavljeno sočasno z Lehmannovimi raziskovanji rasti kristalov in izomerije v doktoratu iz leta 1877⁹.

Tammann je posebno ostro nastopil proti tekočim kristalom na 12. zborovanju Bunsenove družbe v Leh-

* 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 Quincke, 1894, 613. Hans Heinrich Landolt je študiral pri Bunsenu, pozneje pa je postal profesor v Bonnu, Achnu in Berlinu. Prizadeval se je za povezavo med fizikalnimi lastnostmi in kemijsko sestavo snovi. Bil je član uredniškega odbora Zeit. Phys. Chem. (Servos, 1996, 12, 47).
- 2 Quincke, 1894, 632; Kelker, 1973, 3; Sonin, 1988, 33-35; Lehmann, 1900, 694.
- 3 Kelker, 1986, 244.
- 4 Kerker, 1986, 240, 243.
- 5 Petrov, 1999, 4.
- 6 Quincke, 1904, 4.
- 7 Knoll, Kelker, 1988, 93-94; Reinitzer, 1908, 215. Ernst Heinrich Haeckel (1834-1919) je bil rojen v Potsdamu in je študiral medicino v Würzburgu, Berlinu in na Dunaju. Po kratki zdravniški praksi v Berlinu se je začel ukvarjati z zoologijo. Po študiju v Helgolandu in v Italiji je začel leta 1862 poučevati anatomijo in leta 1865 zoologijo na univerzi v Jeni, kjer se je leta 1908 upokojil. Leta 1872 je postal dopisni član Dunajske akademije. Bil je zagovornik teorije Charlesa Darwina. Darwin je ob koncu življenja tudi sam raziskoval pojave rasti ledenih rož (Kelker, 1986, 244).
- 8 Tammann, 1901, 526, 527-530; Tammann, 1902, 105, 108; Lehmann, 1902a, 910, 917. Thadeus Feliksovič Rotarski je sodeloval pri Tammannovem eksperimentalnem delu na univerzi Tartu. Po Tammannovem odhodu v Göttingen je Rotarski postal mlajši laborant (asistent) na katedri za analitično kemijo v pravkar oktobra 1902 organiziranem Politehničnem inštitutu v Sankt Petersburgu. Tam je Rotarski nadaljeval z raziskovanjem tekočih kristalov in dokazovanjem Tammannove emulzijske hipoteze do leta 1908, ko se je le prepričal v obstoj tekočih kristalov. Vendar je jeseni leta 1908 težko zbolel in dve leti pozneje umrl (Sonin, 1988, 64, 71, 72, 73-74, 76, 80).
- 9 Lehmann, 1902a, 911, 913, 921. Američan Josiah Willard Gibbs (1839-1903) je med letoma 1863-1869 študiral v Franciji in Nemčiji.

mannovem domačem Karlsruheju med 1.6. in 4.6. 1905, v letu Lehmannovega petdesetega rojstnega dneva¹⁰. Ob burni izmenjavi mnenj med Lehmannom in Tammannom je Lehmann podpiral tudi Schenck 3.6.1905 v uvodnem referatu zborovanja, ki se je nadaljevalo z Lehmannovimi slovitimi projekcijami mikroskopskih slik pri stokratni povečavi¹¹. Schenck je leta 1905 menil, da je opazil nezvezen prehod v fazo tekočega kristala, vendar je njegove rezultate tri leta pozneje popravil Bose¹². V tistem času so poznali 21 vrst tekočih kristalov, vendar so se zavedali, da se bo število hitro povečevalo¹³. Schencku se je zdelo, da tekoči kristali spominjajo na zračne balone, ki se premikajo, ko se jih dotaknemo s ostjo. Tammann in Quincke sta imela tekoče kristale za dvokomponentne in nehomogene s kristali, plavajočimi v tekočini. Lehmann ju je zavračal z ugotovitvijo, da se absorpcija svetlobe ne spreminja s temperaturo, kar je značilno za emulzije, katerih kaplje razpadejo pri nižjih temperaturah¹⁴. Tammann je zagovornikom tekočih kristalov odgovoril z vzklikom:

»Kateri kristali obstajajo, je dvomljivo, zavoljo mene naj bodo tudi kristali, ki tečejo (Fließende). Toda tekoči (Flüssige) kristali? Nikoli!¹⁵«

Seveda je šlo predvsem za učinkovito izjavo, saj je bilo jasno, da je med »kristali, ki tečejo, in »tekočimi kristali« le korak¹⁶.

Po koncu zborovanja 4.6.1905 so v Lehmannovem inštitutu v Karlsruheju na Van't Hoffov predlog ustanovili posebno komisijo za vprašanje o obstoju tekočih kristalov v naravi pod predsedstvom Van't Hoffa in člani Tammannom, Grothom in Schenckom.

Komisija naj bi podala poročilo do leta 1908. Julius Wagner je 22.1.1906 k pristopu v komisijo (znova) povabil tudi Lehmann, ki pa vabila ni sprejel, čeravno mu je 22.6.1905 pisal tudi Tammann. Lehmann si je dopisoval tudi z Van't Hoffom že od leta 1882¹⁷.

Na kongresu uporabne kemije v Rimu med 26.4. in 3.5.1906 se je razprava nadaljevala z Nernstovim referatom, ki je tedaj še podpiral Tammannovo domnevo o dvokomponentnosti tekočih kristalov. Na 78. zborovanju nemških naravoslovcev in zdravnikov v Stuttgartu je Lehmann 21.9.1906 že neposredno povezal tekoče kristale s teorijami življenja, saj je bil tudi naslov predavanja »Tekoči in navidez živi kristali«. Na predavanju je kazal tudi Vorländerjeve preparate v podporo analogiji med tekočimi kristali in življenjem. Naslednje leto je predavanje natisnil v monografiji »Tekoči kristali in teorije življenja«. Pozneje je tekoče kristale opisal kot živo snov še v številnih delih¹⁸.

Lehmannove ideje o povezavi tekočih kristalov in žive snovi so bile dobro sprejete tudi v bolj odročnih središčih raziskovanja, kot je bila Sofija s prvim profesorjem fizike P.I. Bahmetievim. Ta je že septembra 1906 objavil razpravo o bioloških analogijah s kristali, v kateri je upošteval Lehmannova dognanja¹⁹.

Med Lehmannovimi nasprotniki je bil tudi Vulf, čeprav sta bila oba Grothova učenca. Vulf je leta 1909 opisoval tekoče kristale kot sestavljene snovi²⁰. Nasprotovanje odkritju tekočih kristalov je bilo normalno in pričakovano v dobi, ko so si sledila številna odkritja: rentgenski in radioaktivni žarki, elektroni in tudi številni delci, ki jih poznejša raziskovanja niso potrdila.

- 10 Knoll, Kelker, 1988, 79. Estonski kemik Gustav (Heinrich Johann Arocon) Tammann (1861-1938) je bil rojen v Jamburgu v Rusiji. Leta 1882 je 5 let za Ostwaldom diplomiral na ruski univerzi v Derptu (Dorpat, Jurjev), ki se je po letu 1893 preimenoval v Tartu in je danes v Estoniji. Tam je leta 1881 nadomestil asistenta Ostwalda, ki je postal leta 1881 profesor v Rigi. Leta 1892 je po priporočilu Dmitrija Ivanoviča Mendelejeva (1834-1907) postal profesor kemije in direktor Kemijskega inštituta v Tartuju. Tammann in Svante Arrhenius (1859-1927) sta si pogosto dopisovala v 1890-ih letih, saj sta pripadala istemu krogu fizikalnih kemikov Friedricka Wilhelma Ostwalda (1853-1932) (Solovev, Figurovskii, 1959, 162-168; Sonin, 1988, 70-71; Servos, 1996, 3, 23). Leta 1903 je Tammann nasledil Nernsta kot profesor na univerzi v Göttingenu. Tam je začel sistematično raziskovati zlitine najbolj znanih kovin. Postal je najvplivnejši kristalograf svoje dobe in obenem eden redkih raziskovalcev, ki ni nikoli priznal tekoče kristale za enokomponentne snovi. Eksperimentalno in teorijsko je raziskoval predvsem kristalizacijo in taljenje pri navadnih in visokih tlakih (Kelker, 1988, 34; Servos, 1996, 184).
- 11 Knoll, Kelker, 1988, 79; Lehmann, 1905, 955; Kelker, 1988, 35. Rudolf Schenck (1870-1965) je bil rojen v mestu Halle, kjer je študiral najprej umetnost, nato pa kemijo pri Volhardu, učencu Liebiga in Wöhlerja. V Halleju je Schenck sodeloval tudi s svojim vrstnikom Vorländerjem in Friedrichom Ernstom Dornom (1848-1916). Fizik Dorn je tesno sodeloval z oddelkom za kemijo, podobno kot so to počeli v Göttingenu, kjer se je razvil velik del sodobne fizike trdne snovi in tako imenovane fizikalne kemije. Leta 1894 je Schenck doktoriral iz organske kemije in začel raziskovati tekoče kristale na univerzi v Halleju pod vplivom Ostwalda in Van't Hoffa. Schenck je sedem let raziskoval tekoče kristale. Pri tem je uporabil globoko poznavanje Gibbsove in Helmholtzove statistične fizike in termodinamike, ki se ju je naučil pri Dornu. Dorn je pozneje tudi sam objavil pomembne raziskave o optiki tekočih kristalov. Leta 1897 je Schenck s temo o tekočih kristalih habilitiral na univerzi v Marburgu in postal tam prvi asistent v kemijskem laboratoriju in nato privatni docent. Zanimal se je predvsem za stanja molekul med faznim prehodom. Pri njem je v Marburgu leta 1899 doktoriral F. Schneider s tezo o tekočih kristalih. Fizikalni laboratorij univerze v Marburgu je do konca 19. stoletja vodil Franz Melde. Leta 1906 je Schenck odšel na Visoko šolo v Aachen, kjer je dve desetletji pred njim poučeval Lehmann, s katerim sta imela podobne nazore o tekočih kristalih (Sonin, 1988, 59; Kelker, 1988, 7-8, 28, 29, 32).
- 12 Tammann, 1925, 285.
- 13 Schenck, 1905, 952.
- 14 Schenck, 1905, 951, 953.
- 15 Knoll, Kelker, 1988, 79.
- 16 Reinitzer, 1908, 224.
- 17 Lehmann, 1902a, 922.
- 18 Sonin, 1988, 108; Knoll, Kelker, 1988, 80, 81, 86, 90; Kelker, 1988, 36-37; Kelker, 1986, 239-240. Lehmannov boj za priznanje tekočih kristalov je bil do neke mere podoben sočasnemu Boltzmannovemu boju za priznanje atomov v istih nemško govorečih prostorih.
- 19 Petrov, 1999, 6.
- 20 Prvi pomembni ruski kristalograf Jurij (Georgij) Viktorovič Vulf (1863-1925) je bil rojen v Nežini. Študiral in delal je na univerzi v Varšavi. Vmes je v letu 1889 raziskoval pri Grothu, ki ga je usmeril k raziskovanju tekočih kristalov. Leta 1897 je Vulf zapustil Varšavo in postal profesor na univerzi v Kazanu, med letoma 1899-1906 pa se je znova vrnil na univerzo v Varšavi. Leta 1908 je postal privatni docent univerze v Moskvi, ki jo je skupaj s Petrom Nikolajevičem Lebedevom (1866-1912) in nekaterimi drugimi sodelavci leta 1911 zapustil v znak protesta proti nazadnjaškemu ministru za izobraževanje in županu. Vulf je prvi v Rusiji začel s preučevanjem strukture z rentgenskimi žarki. Leto dni po meritvah uklona rentgenskih žarkov na kristalu Maxa von Laueja (1879-1960), Walterja Fredericha (1883-1968) in Paula Knippinga (1883-1935) v Münchnu leta 1912 je Vulf neodvisno od Bragga določil pogoje za interferenčni odboj rentgenskih žarkov na kristalu. Po revoluciji leta 1917 je Vulf znova poučeval na univerzi v Moskvi (Sonin, 1988, 83, 86, 88; Lembessis, 2001, 16).

S priznanjem tekočih kristalov so se začeli tudi spori za prioriteto ob njihovem odkritju. Čeprav sta Lehmann in Reinitzer sprva objavljala raziskovanja v soglasju²¹, je pozneje Lehmann leta 1908 zanikal Reinitzerjeve zasluge, ki so jih izpostavljali Nernst, Quincke in drugi²².

Vorländer je v monografiji iz leta 1908 za odkritelja proglasil tako Lehmann, kot Reinitzerja. Lehmann je temu nasprotoval s trditvijo, da je na tekoče kristale pomislil pri opazovanju skozi kristalizacijski mikroskop, še preden je Reinitzer slučajno opazil barvne in polarizacijske pojave v motnih raztopinah. Vprašanje je bilo, koliko je opazovanje snovi, ki mu jih je poslal Reinitzer, pripomoglo k razvoju Lehmannovih idej²³.

Quincke je zasluge za odkritje pripisal Reinitzerju in celo Forbesu. Tudi sam Reinitzer ni mogel molčati, čeprav že dolgo ni več objavjal o tekočih kristalih, hranil pa je svoje stare izpiske o delu predhodnikov in predvsem Lehmannova pisma. S svojo korespondenco z Lehmannom je 9.6.1908 dokazal svoj odločen vpliv na razvoj ideje o tekočih kristalih.

Lehmann mu seveda ni ostal dolžan in je že 21.11.1908 poslal svoj odgovor v isto revijo *Ann. Phys.* Zavrnil je Quinckovo izpostavljanje Forbesovih zaslug in prav tako Reinitzerjevo potegovanje za prioriteto pri odkritju tekočih kristalov. Raziskovanja amorfnih snovi je opisal kot pglavitne težave stare definicije kristala in njegovih deformacij. Zato je postavil svojo definicijo »kristala kot anizotropne faze brez nezveznosti«. Definicija je bila boljša od opisa amorfne trdne snovi, saj je dobro napovedovala tudi rast kristalov in ravnovesje z drugimi fazami.

Lehmann je ponovno izpostavil svoja zgodnja raziskovanja amorfnih modifikacij srebrovega jodida: »Da obstajajo kristali, ki tečejo, sem najprej ugotovil pri srebrom jodidu, mnogo pred Reinitzerjevim odkritjem«. Reinitzer tako ni prispeval k postavitvi samega pojma, saj njegova razlaga dvojnega loma ni bila sprejemljiva. Lehmann je uporabil razlago Maillarda iz leta 1884, ki je dopuščala zgradbo izotropnih teles iz anizotropnih molekul²⁴. S tem se je oddaljil od Haüyjeve in Vorländerjeve ideje o obliki molekul, ki določajo makroskopske lastnosti snovi.

Lehmann naj tekočih kristalov in njihovih pojavov polarizacije ne bi odkril pri raziskovanju Reinitzerjevega holesterilbenzoata, temveč med opazovanjem amonijskega oleata. Reinitzer je kot biolog razmišljal pred-

vsem o barvnih pojavih, ki niso bili osnova Lehmannovega fizikalnega opisa tekočih kristalov. Lehmann je raziskoval tudi mielinske oblike, v katerih naj bi prav tako že videl obliko tekočih kristalov. Quinckeja, Nernsta in Tammanna je ponovno obtožil nasprotovanja tekočim kristalom²⁵, čeprav sta prva dva med tem že spremenila mnenje. Lehmannovo zanikanje Reinitzerjevih zaslug vsekakor ni bilo pravično.

5.8. Vorländer v Halleju

Od začetka 20. stoletja do 1. svetovne vojne so pri Vorländerju v Halleju zagovarjali 35 doktorskih disertacij o tekočih kristalih, pozneje pa še 50. Po 1. svetovni vojni so poznali že nad 1000 vrst tekočih kristalov, ki so jih večinoma odkrili Vorländer in njegovi sodelavci²⁶. Med prvimi Vorländerjevimi doktorandi sta bila F. Meyer (1902) in K. Dahlem (1903), ki sta leta 1902 pridobila prvi smektik²⁷. Leta 1903 in 1908 so v Vorländerjevem laboratoriju pridobili prve smektične termotropne spojine²⁸.

Leta 1907 je Vorländer objavil, da so podolgovate molekule posebno primerne za tvorbo tekočih kristalov, kar je potrdil H. Hermmann z merjenjem sipanja rentgenskih žarkov²⁹. Lehmannova ideja o medsebojni vzporednosti molekul in Vorländerjevo pravilo o linearni strukturi molekul sta postali temelj statističnega opisa tekočih kristalov³⁰. Leta 1908 je Vorländer podprl Lehmann z novo shemo agregatnih stanj snovi in potrditvijo obstoja dveh faz in celo treh faz tekočih kristalov pri eni sami kemijski snovi³¹. Vsa tri agregatna stanja so imela amorfno izotropno obliko. Vendar so bili kristali v izotropni (pravilni) ali anizotropni obliki znani le za trdnine in kapljevine. Po uspehih tri desetletja starejših Mendelejevih napovedi v periodičnem sistemu kemijskih elementov je Vorländer leta 1908 napovedal tudi kristalne oblike plinov, ki pa niso bile nikoli odkrite³².

Vorländer je raziskoval tekoče kristale kar 35 let, vse do leta 1938. Vedno znova je dokazoval povezoavo med kemijsko sestavo in razvojem anizotropne tekoče faze. Nasprotno od Graetza je bil prepričan, da oblika molekul snovi vpliva na obstoj tekoče kristalne faze, kar je bilo nadaljevanje dobro stoletje starejših Haüyjevih idej in v nasprotju z Boškovičevimi točkastimi središči sil. Po Vorländerju tekoči kristali nastanejo iz skupin atomov, ki vplivajo na fizikalne lastnosti, kot so: lom svetlobe, barva in optična aktivnost snovi³³.

21 Sonin, 1988, 11, 20-21; Reinitzer, 1888, 167-187.

22 Sonin, 1988, 114-117.

23 Lehmann, 1908a, 853; Reinitzer, 1908, 214-215

24 Lehmann, 1908c, 1099-1101. Francoz E. Maillard je leta 1874 razvil principe sodobne kristalografije iz Bravaisove teorije.

25 Lehmann, 1908c, 1101-1102.

26 Sonin, 1988, 106; Kelker, 173, 41.

27 Kelker, 1973, 16; Kelker, 1988, 34.

28 Demus, 1988, 46.

29 Vorländer, 1933, 901.

30 Lehmann, 1900, 657, 689; Demus, 1988, 49.

31 Vill, 10. Schenckovo raziskovanje tekočih kristalov v Halleju je 6 let po njegovem odhodu v Marburg nadaljeval Daniel Vorländer (Vorländer, 1867-1941) iz okolice Aachna, ki je študiral kemijo v Kielu, študij pa je nadaljeval v Münchnu, Kölnu, Halleju in Berlinu. V Berlinu je doktoriral leta 1890, potem ko je leta 1887/88 tam služil vojaški rok. Leta 1902 je na univerzi v Halleju postal izredni profesor organske kemije, na podobni katedri, na kateri je nekoč predaval Heintz. Leta 1908 je Vorländer nasledil Jacoba Volharda (1834-1910) kot redni profesor in direktor kemijskega instituta. Vorländer se je udeležil 1. svetovne vojne kot poveljnik na fronti in nato oficir oddelka za kemijo, tako da leta 1916 in 1917 ni raziskoval tekočih kristalov (Sonin, 1988, 99-100, 105-106; Voll, 1998, 23; Kelker, 1988, 7).

32 Lehmann je že leta 1900 in 1903 zavrnil obstoj anizotropnih plinov oziroma plinastih kristalov. Plini namreč nimajo površinske napetosti, zato molekule na »površini« plina niso usmerjene. Vendar pa imajo lahko kristalno obliko plasti plinov, kondenzirane na površinah kristalov, kot je pokazal Braun leta 1896 (Sonin, 1988, 106; Lehmann, 1900, 696; Braun, 1896).

6 Drugo obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1908-1922)

V drugem obdobju so raziskovalci objavili prva teorijska dela in utemeljili sistematizacijo tekočih kristalov. Objavili pa so tudi nekaj odkritij, ki so zaznamovala poznejši razvoj. Mauguin je leta 1911 prvi opazil in opisal zasukano nematsko strukturo, ki je pozneje postala temelj industrije prikazovalnikov po patentih iz let 1969 in 1971³⁴. Leta 1911 sta Nemca Fischer³⁵ in B. Helferich poročala o dveh tališčih heksadecil- β -D-glukopiranozida, kar je bil prvi opisani tekoči kristal iz ogljikovih hidratov. Podrobno sta opisala taljenje in točno izmerila tališni temperaturi, vendar nista omenila tekočih kristalov. Njuno odkritje je dve leti pozneje potrdil A. H. Salvay. Vendar je bilo njuno odkritje pozabljeno, tako da sta o njem ponovno poročala R. Hori in Y. Ikegami leta 1959. Tudi njuno poročilo ni obveljalo v znanstvenem svetu, saj je bilo objavljeno v japonskem jeziku. Francoz M. Gaubert je leta 1919 opisal tekoči kristal iz ogljikovih hidratov s tako zapleteno molekulo, da odkritja tedanji raziskovalci tekočih kristalov niso priznali. Tako so bili prvi tekoči kristali iz ogljikovih hidratov »odkriti« šele v sodobnem času³⁶.

Nemška fizika in kemija je bila v tem času daleč pred drugimi in je bila štiri desetletja po odkritju tekočih kristalov vodilna tudi pri njihovem raziskovanju. Tudi začetke raziskovanja tekočih kristalov v Franciji so spodbudila predvsem Lehmannova predavanja s poskusi in projekcijami na konferencah v Parizu in v Ženevi leta 1909³⁷. Ob narodnostno nestrpnih izbruhih v času 1. svetovne vojne so mnogi poskušali omejiti nemško prevlado v znanosti. Francoz Friedel³⁸ je leta 1922 zavrnil obstoj sile, ki oblikuje površino kristala.

Takšno silo je zaničljivo povezoval z »idealizmom nemškega duha«. Zavrnil je Lehmannov »slab naziv tekoči kristal«, ki:

»mnoge zapelje k mnenju, da se od navadnih kristalov razlikujejo le po večji ali manjši fluidnosti, medtem ko je zadeva v resnici neskončno bolj zanimiva. Lehmannove snovi ne označuje večja ali manjša fluidnost, temveč njihova struktura z vedno enakim številom različic. Menim, da so Lehmannove snovi dve povsem novi vrsti materije, ki sta nedvomno ločeni od kristalnih in amorfni oblik z nezveznostmi, podobno kot nezveznosti med seboj ločujejo kristalne in amorfne oblike. Dve različni obliki Lehmannovih snovi lahko obstajajo v istih telesih... Naziva dvolumna ali anizotropna kapljevin nista ustrezna, saj nekatere med temi snovi nisi kapljevine... Torej so mezomorfne.«³⁹

Problem se je tako prenesel na jezikovno raven definicije kristala, kar je bilo povezano tudi s sočasnim prehajanjem raziskovanja tekočih kristalov od biologije k fiziki. Lehmann je menil, da že dvojni lom svetlobe dokazuje obstoj kristala. Njegovi nasprotniki so kristal povezovali z ravno površino preloma, ki je tekoči kristali seveda nimajo⁴⁰.

6.1. Boseja teorija rojev v Göttingenu in Gdanku

Po uspehih Vorländerja in njegovih učencev je postalo jasno, da so tekoči kristali samostojna termodinamično stabilna faza, določena s strukturo vsebovanih molekul. V zvezi s tem se je pojavilo vprašanje vzroka za anizotropnost fizikalnih lastnosti tekočih kristalov, ki ga je prvi poskusil rešiti Bose po letu 1906⁴¹. Delal je tudi poskuse v magnetnih poljih⁴². Uporabil je Boltz-

33 Sonin, 1988, 100-101, 106.

34 Castellano, 1988, 389, 406. Charles Mauguin je raziskoval v francoskem mestu Nancy, kjer je Millardet že leta 1874 raziskoval sestavo holesterola (Reinitzer, 1886, 228).

35 Emil Fischer (1852-1919) je študiral pri Baeyerju v Strasbourgu eno leto pred Lehmannom. Leta 1902 je prejel Nobelovo nagrado iz kemije za sintezo sladkorjev iz leta 1895.

36 Voll, 1998, 21.

37 Kelker, 1973, 18.

38 Več generacij pariške družine Friedel je imelo prav tako pomembno vlogo v francoski kristalografiji, kot jo je imela družina Becquerel v fizikalni kemiji ali pozneje Curie pri raziskovanju radioaktivnosti. Georges Friedel (1865-1933) je bil sin Charlesa Friedla (1832-1898) iz Strasbourga, ki je doktoriral leta 1869. Med letoma 1876-1884 je bil profesor mineralogije in pozneje organske kemije na pariški Sorbonni. Član Pariške akademije je postal leta 1876. Raziskoval je tudi sintezo umetnih diamantov. Georges je študiral mineralogijo pri očetu, medtem ko je študiral na École Polytechnique in na École Supérieure des Mines. Leta 1893 je začel predavati fiziko, metalurgijo, mineralogijo, geologijo, analitične metode in uporabo elektrotehnike na Visoki (rudarski) šoli za inženirje Saint Etienne v Parizu. Tekoče kristale je raziskoval med letoma 1907-1929 kot vodja skupine, v kateri so sodelovali tudi njegov sin Edmond, Švicar Francois Grandjean in Louis Royer. Leta 1929 je Friedel postal vodja Geološkega inštituta univerze v Strasbourgu, ki je po 1. svetovni vojni pripadel Francozom (Sonin, 1988, 120). Friedlov naslednik pri raziskovanju tekočih kristalov v Stasbourgju je bil G. Foex, ki je poročal na srečanju Faradayeve družbe leta 1933. Na srečanju Faradayeve družbe leta 1958 pa so poročali V. Luzzati, H. Mustacchi in A. Skoulios s Centre de Recherches sur les Macromolécules v Strasbourgu.

39 Friedel, 1922, 273-275.

40 Sonin, 1988, 120-121. Francoski duhovnik René Just Haüy (1743-1832) je po letu 1781 novo znanost kristalografije utemeljil na odkritju ravnih površin preloma. V poldrugem stoletju odkritij pa so v ospredje prišle druge lastnosti kristala, zaradi katerih je bilo treba prvotno definicijo spremeniti.

41 Emil Hermann Bose (1874-1911) je bil rojen v Bremnu. Leta 1895 je začel študirati fiziko in kemijo v Göttingenu pod močnim vplivom profesorja elektrokemije Nernsta, nekdanjega Boltzmannovega študenta. Študij je končal leta 1899 in pri tem nekaj časa poslušal tudi predavanja na univerzi v Ženevi. Leta 1898 je Bose postal Nernstov asistent, vendar je že naslednje leto odšel za privatnega docenta in asistenta v Wrocławu. Leta 1901 se je vrnil na Nernstov inštitut v Göttingen. Leta 1906 je tam doktoriral tudi American Irving Langmuir (1881-1957), ki pa mu je bolj kot Nernst pomagal nekdanji Plückerjev učenec matematik Felix Klein (1849-1925). Klein je med letoma 1886-1910 prav tako poučeval na univerzi v Göttingenu. Leta 1903 je Bose postal privatni docent Fizikalnega inštituta univerze v Göttingenu, ki ga je med letoma 1883-1914 vodil kristalograf Woldemar Voigt (1850-1919) iz Leipziga, med tem ko je katedro za fiziko imel Eduard Riecke (1845-1915), direktor fizikalnega inštituta od leta 1881. Voigt je bil eden zadnjih in najboljših študentov Franza Neumanna (1798-1895), profesorja kristalografije v Königsbergu (Kalinogradu). Voigt je najprej poučeval na srednji šoli in nato na univerzi v Leipzigu. Po Nemannovi upokojitvi je med letoma 1876-1883 prevzel njegovo katedro v Königsbergu, nato pa je odšel v Göttingen. Leta 1906 je Bose postal redni profesor fizikalne kemije in elektrokemije na Visoki tehnični šoli v Gdanku. V začetku leta 1909 je Bose prevzel katedro za fiziko na univerzi La-Plata pri Buenos Airesu v Argentini. Tam je dal zgraditi sodoben fizikalni inštitut, vendar je kmalu umrl za tifusom (Sonin, 1988, 107, 132; Sonin, 1986, 6, 166, 186; Kelker, 1988, 29, 31, 36)

42 Kelker, 1973, 17.

mannovo statistično mehaniko na podoben način, kot sta jo uporabila Francoza Paul Langevin (1872-1946) v teoriji diamagnetizma in paramagnetizma ter Pierre Ernest Weiss (1865-1940) v teoriji feromagnetizma. Weill je povzel Amperovo idejo o molekulskem električnem toku, ki jo je Lehmann povezal z molekulo kot miniaturnim, povsem trdnim kristalom⁴³. Weissovo teorijo je pozneje uporabil tudi G. Friedel, ki je leta 1922 skupaj z Weissom poučeval v Strasbourgu. Weissov model je leta 1934 uporabil tudi W. L. Bragg pri obravnavi zlitin⁴⁴, za njim pa sta ga uporabila Maier in Saupe pri opisu nematikov leta 1958⁴⁵.

V maju 1907 se Bose še ni opredelil glede obstoja tekočih kristalov na 14. zborovanju Bunsenovega društva pod predsedstvom Van't Hoffa⁴⁶ v Hamburgu. Vendar se je bolj nagibal k Tammannovim kritikam tekočih kristalov in k Tammannovi emulzijski domnevi, ki jo je branil pred Schenckovimi kritikami. V naslednjih letih je pod vplivom Vorländerja povsem spremenil mnenje in je začel dvomiti v emulzijsko domnevo. Še istega leta je Bose objavil teorijo »rojev« molekul. Molekule je sprva opisal kot dvoosne elipsoide, dve leti pozneje pa jih je zamenjal s triosnimi. Idejo o elipsoidni oziroma jajčasti obliki molekul je povzel po Lehmannu⁴⁷. Ko postane povprečna razdalja med molekulami primerljiva z njihovo daljšo polosjo, se podolgovati elipsoidi molekul v prostorski stiski ne morejo več sukati okoli krajših osi. Zato se usmerijo in tako poskrbijo za urejenost tekočega kristala.

Bose je bil eden prvih, ki je razumel premoč Vorländerjevega načina. Maja 1910 je Bosejevo novo teorijo na 17. zborovanju Bunsenovega kemijskega društva v Hessnu predstavil predsednik društva, Bosejev nekdanji učitelj Nernst. Tajni svetnik Nernst je najprej opisal lastna opazovanja spektra vidne svetlobe s

spektroskopom in termoelementom ob »točki razbitve«. Nato je Bosejevo teorijo primerjal s Vorländerjevo, Schenckovo in Lehmannovo. Nernst je posebej izpostavil, da so Bosejevi roji čisto drugačni od delcev kristalov, saj so v njih molekule proste⁴⁸.

V razpravi po Nernstovem referatu so ugotavljali, da naj bi imeli roji premer okoli stotinke milimetra in bi jih bilo mogoče opazovati z vidno svetlobo v bližini točke razbitve. Tammann je ugovarjal, saj je znova poudarjal, da je tudi pri drugih kristalih težko določiti tališče in da tekoči kristali niso enokomponentna snov. Nernst ga je zavrnil s trditvijo, da pač ostajajo enokomponentni, dokler jih ni mogoče ločiti na sestavine s sredobežno silo. Ob poročilo o Bosejevih poskusih v magnetnem polju v snovi, katere imena se F. Krüger iz Gdanska ni mogel spomniti, je Tammann zajedljivo navrgel, da je takšna vrsta pogovora o neznanih snoveh »sploh značilna za pogovore o tekočih kristalih«. V nadaljevanju srečanja je Tammann poročal o polimorfizmu vode in drugih kapljev⁴⁹.

Nernstova predstavitev je kljub Tammannovim kritikam omogočila hiter sprejem Bosejevega modela, čeprav ga niso sprejeli Lehmann, Schenck in Vorländer⁵⁰. Organski kemik Vorländer se je nasploh upiral vstopu teorijskih fizikov, kot sta bila Bose in Born, v »svoje« področje raziskovanja tekočih kristalov⁵¹. Nasprotno si je Nernst prizadeval za kvantitativno fizikalno raziskovanje tekočih kristalov, namesto do tedaj prevladujoče objave opisov in lepih fotografij, ki je bila značilna predvsem za Lehmannovo dobo⁵². Raziskovanje tekočih kristalov je pod vplivom Nernsta in drugih z območja opisnega naravoslovja prehajalo v fiziko, kjer je bila v navadi matematična obdelava opazovanj.

Zaradi Bosejeve nenadne smrti je njegovo teorijo najprej dopolnil Born leta 1916 na univerzi v Berlinu⁵³.

43 Lehmann, 1900, 704.

44 Saupe, 1998, 409. William Lawrence Bragg (1890-1971) je bil sin Angleža Williama Henryja Bragga (1862-1942), profesorja na univerzi Adelaide v Avstraliji. Leta 1908 je končal univerzo v Adelaide, leta 1911 pa v Cambridgeu. Med letoma 1908-1919 je bil polovično zaposlen pri Charlesu Thomsonu Reesu Wilsonu (1869-1959) na Cavendishu. Do leta 1937 je bil profesor na univerzi v Manchesteru, nato leto dni direktor nacionalnega fizikalnega laboratorija, med letoma 1938-1953 je vodil Cavendishove laboratorije, med letoma 1953-1966 pa je bil direktor RI.

45 Kelker, 1973, 30; De Gennes, 1974, 42.

46 Nizozemec Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911) je bil rojen v Rotterdamu. Po študiju organske kemije v Delftu, Leydnu, Bonnu in Parizu je leta 1874 doktoriral v Utrechtu. Poučeval je na veterinarski šoli v Utrechtu. Leta 1878 je postal profesor kemije, mineralogije in geologije na novoustanovljeni univerzi v Amsterdamu. Od leta 1896 do smrti je raziskoval pri akademiji znanosti v Berlinu (Servos, 1996, 21, 24). Prejel je prvo Nobelovo nagrado iz kemije leta 1901 za odkritje zakonov kemijske dinamike in osmotskega tlaka v raztopinah.

47 Lehmann, 1900, 691.

48 Nernst, 1910, 704.

49 Tammann, 1910, 796-798, 716-720.

50 Sonin, 1988, 109-110, 134, 141-142.

51 Kelker, 1973, 19.

52 Sonin, 1988, 188; Kelker, 1988, 20. Walther Hermann Nernst (1864-1941) je bil rojen v mestu Briesen (Wabrzezno), ki je bilo tedaj v zahodni Prusiji, danes pa je na Poljskem. Študiral je fiziko pri Helmholtzu v Berlinu, nato pa je bil poleg Arrheniusa eden redkih zelo sposobnih Boltzmannovih študentov na univerzi v Gradcu. Študij je končal pri Kohlrauchu v Würzburgu. Leta 1890 je po Arrheniusovem priporočilu postal Ostwaldov glavni asistent za fizikalno kemijo v Leipzigu in nato Rieckov asistent in od leta 1894 profesor fizikalne kemije in direktor instituta v Göttingenu. Leta 1905 je ob podpori Maxa Plancka odšel na univerzo v Berlin. Pri svojih raziskavah tekočih kristalov je Nernst uporabljal za primerjavo osmijevo vakuumsko žarnico (Nernst, 1910, 703; Servos, 1996, 48). Ta uporaba ga je verjetno napeljala k izumu žarnice z magnezijevim oksidom. V čast tega Nernstovega izuma je Boltzmann priredil posebno zabavo s številnimi povabljenici na Dunaju (Lindley, 2001, 68, 148). Nernstov poskus uporabe magnezijevega oksida se je šele pozneje izkazal za predhodnika fluorescenčne žarnice. Siemens ga je zavrnil, vendar je AEG odkupila njegov patent za 50000 funtov, da bi se izognila grozeči konkurenci. Leta 1920 je Nernst dobil Nobelovo nagrado iz kemije za raziskovanje »termokemije«, čeprav bi bila pravilnejša označba »kemijska termodinamika«.

53 Max Born (1882-1970) je bil rojen v mestu Breslau (Wrocław) v družini univerzitetnega profesorja embriologije židovskega rodu. Študiral je v domačem mestu, Heidelbergu in Zürichu in doktoriral januarja 1907 v Göttingenu, kjer ga je optiko in kristalografije učil profesor teoretične fizike Voigt. Spomladi 1915 je začel Born predavati na univerzi v Berlinu, leta 1919 v Frankfurtu in med letoma 1921-1933 v Göttingenu. Ker je bil pod Hitlerjevo oblastjo ob službo, je odšel v Anglijo in do leta 1936 delal v Cambridgeu. Med letoma 1936-1953 je vodil katedro za teorijsko fiziko v Edinburghu, naslednje leto pa se je vrnil v Nemčijo v okolico Göttingena.

Born je molekulo opisal kot sestavljen sistem. Vendar pa je v svojem opisu mešal teorijo molekul s teorijo kontinuov, kar je vodilo k težavam. Po Bornu nastane tekoči kristal zaradi medsebojnega delovanja med permanentnimi električnimi dipoli (kvadrupoli in multipoli) molekul. Zunanje osi molekul so tem bolj vzporedne druga drugi, čim višja je temperatura. Nad določeno temperaturo pride do skoraj splošne usmeritve dipolov. Nasprotno od drugih opisov je Bornova teorija napovedovala Kerrov pojav tudi v izotropnih fazah tekočih kristalov, kar je bilo mogoče neposredno preveriti s poskusi⁵⁴. Bornova teorija je še desetletje po objavi veljala za najuspešnejšo teorijo tekočih kristalov, ki so jo potrjevali tudi piezoelektrični in piroelektrični pojavi v trdnih fazah tekočih kristalov.

Med starejšimi raziskovalci Lehmannove generacije je predvsem Tammannov sodelavec Voigt, predstojnik fizikalnega inštituta v Göttingenu, sčasoma začel podpirati idejo o tekočih kristalih, ki so jih raziskovali številni njegovi učenci, med njimi Bose, Born in Frederiks. Voigt je tekočim kristalom posvetil manj kot dve strani

svojega odmevnega učbenika⁵⁵. Pozneje je razliko med tekočimi in trdnimi kristali pojasnjeval z domnevo, da so enote prvih atomi, drugih pa molekule. Zato med gradniki v obeh primerih delujejo različne sile⁵⁶.

6.2 Sklep

Konec drugega obdobja raziskovanja tekočih kristalov se je na območju nekdanje habsburške monarhije poleg Prage razvilo še drugo središče raziskovanja tekočih kristalov v Krakovu pod vodstvom Jezewskega⁵⁷. S tem so nadaljevali uspehe pri raziskovanju nizkih temperatur in visokih tlakov Karola Olszewskega (1846-1915) in Szygmunta Florentyja Wroblewskega (1845-1888) z univerze v Krakovu.

Tekoče kristale so sprva raziskovali predvsem v Nemčiji in v habsburški monarhiji v času, ko na Slovenskem ni bilo univerze. Odkritja tedanjih raziskovalcev v skupni državi so vplivala na velike sodobne uspehe slovenskih raziskovalcev tekočih kristalov, ki jih bomo opisali v nadaljevanju razprave.

54 Born, 1916, 2063. John Kerr je leta 1876 poročal o polarizaciji svetlobe, odbite od magnetne površine (Gründberg, 2001, 31).

55 Voigt, 1910, 17-19.

56 Voigt, 1916, 2064.

57 Kelker, 1973, 1, 33