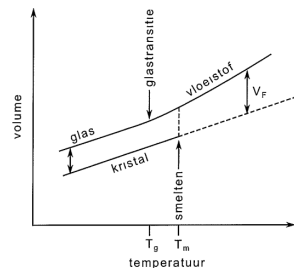


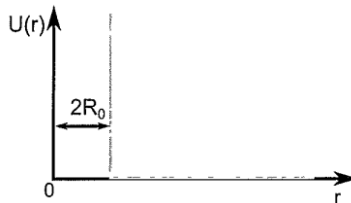
H3: Niet-kristallijne materialen

3.2 de glastransitie en vrij volume

glastransitietemperatuur T_g	= temp waarbij stof overgaat van viskeuze vloeistof naar een vaste-stof > moleculaire beweging neemt sterk af
> vrij volume V_F	= verschil tss het specifiek volume V (de volume per eenheid massa) in de niet-kristallijne toestand en het ingenomen specifiek volume V_0 $V_F(T) = V(T) - V_0(T)$ > het ingenomen volume is de som vh volume vd atomen en het volume vd ruimte ertussen ie: de extra ruimte in het glas tov de geordende kristallijne stapeling
temp afhankelijkheid van V_F	de temp afhankelijkheid van V_F boven de glastransitietemp kan benaderd worden als: $V_F(T) = V_F(T_g) + (T - T_g) \frac{dV_F}{dT}$ 
fractioneel vrij volume $f_F(T)$	= vrij volume gedeeld door het totale volume > dus bij $T > T_g$ geldt: $f_F(T) = f_F(T_g) + (T - T_g) \Delta \alpha_f$ met $\Delta \alpha_f = \alpha_l - \alpha_s$ = verschil in thermische volume-expansiecoëff > nu, α is praktisch cte onder T_g > vrij volume is essentieel cte onder T_g
vrij volume op atomair niveau	beschouw N deeltjes met volume V_0 in een doos V > de stapelcoëff ϕ is NV_0/V en het vrij volume is $(1-\phi)V$ > als ϕ voldoende klein, raken de deeltjes elkaar niet als het volume nu verkleint wordt, zullen de deeltjes elkaar beginnen raken bij een bep ϕ > komen vast te zitten > als de druk verhoogt wordt, zullen de deeltjes beginnen terug te drukken ie: de <i>vastlooptransitie</i> > de transitie ve vloeibare naar vaste, maar wanordelijke toestand !! dit is niet hetzelfde als de glastransitie!!

3.3 modellen

3.3.1 Harde-sfeermodel / Voronoi polyhedra

harde-sfeermodel	Beschouw een isotrope monoatomaire vloeistof of gas > beschouw de atomen als sferen met harde straal R_0 > de interactie tss twee sferen wordt beschreven door $U(r)$ nl: enkel een waarde voor U als $r=2R_0$ > er is geen bindingsafstand, want er is geen minimum voor $U(r)$ echter: er is wel een minimale afstand tss de sferen: 
------------------	---

3.3.2 willekeurig dichtstgestapeld sfeermodel

random close-packed sphere model
RCP

laat willekeurig 3D sferen een volume innemen
> de maximale stapelcoëff bedraagt 0,638
> lagere dichtheid dan een geordende stapeling, dus is meta-stabiël

2D RCP

stapelcoëff is 0,84, wat lager is dan de hexagonale stapelcoëff van 0,9069
> dit kunnen we berekenen via een eenvoudig model:

beschouw vier cirkels met straal R_0 die samen een ruit vormen

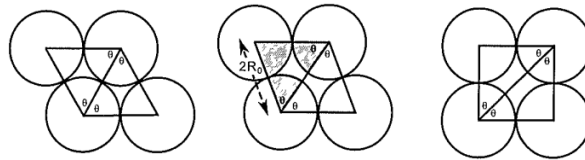
- de grootste waarde van θ bedraagt 60°
> dit zorgt namelijk voor hexagonale structuur
- de kleinste waarde van θ bedraagt 45°
> zorgt voor een vierkant

nu: stapelcoëff is de verhouding van de opp vd cirkels in de driehoek tov de opp vd driehoek:

$$\phi(\theta) = \frac{\frac{1}{2}\pi R_0^2}{2R_0^2 \sin 2\theta} = \frac{\pi}{4 \sin 2\theta}$$

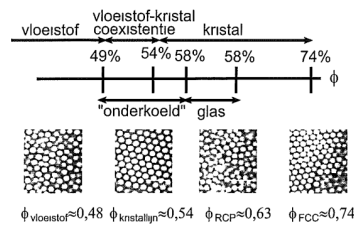
dan is de gemiddelde stapelcoëff:

$$\phi_{RCP} \approx \frac{\int_{\pi/4}^{\pi/3} \frac{\pi d\theta}{4 \sin 2\theta}}{\frac{\pi}{3} - \frac{\pi}{4}} = \frac{3}{2} \ln(\tan \theta) \Big|_{\pi/4}^{\pi/3} \approx 0,824$$



ϕ afhankelijk vd fasetoestand

we kunnen het harde-sfeermodel ook gebruiken bij overgangen van fasetoestanden
> dit zorgt voor verschillende ϕ bij verschillende fasen:



3.3.3 voronoi polyeders

principe voronoi polyeders

rond elke molecule wordt een polyeder geplaatst

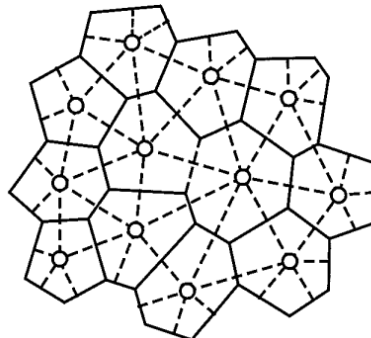
> de geometrie van deze polyeders wordt statistisch geanalyseerd om zo de lokale structuur te analyseren

nu: teken een verbindingslijn van één sfeer naar een andere sfeer

- > op het midden van elke verbindingslijn wordt een loodrecht vlak getekend
- > de vlakken rond een sfeer vormen dan een convexe polyeder rond de sfeer

we weten dan: alle punten in een polyeder liggen dichterbij de sfeer dan eender welke andere sfeer in de structuur

> de gemiddelde stapelcoëff is dan: $\phi = 4/3\pi R_0^3 / \langle V_{cel} \rangle$ waarbij $\langle V_{cel} \rangle$ het gemiddelde volume



3.3.4 netwerkmodel

functionaliteit ve atoom

Niet alle bindingen kunnen zomaar via het harde-sfeermodel uitgelegd worden
nl: bij covalente bindingen kan de bindingsafstand en bindingshoek niet variëren
> beschreef deze met het *netwerkmodel*

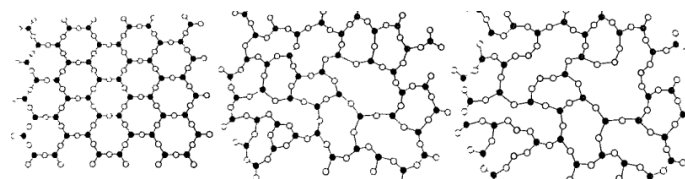
definieer de functionaliteit van een atoom:

Functionaliteit	Mogelijke structuur
monofunctioneel	A—A
bifunctioneel	—B—B—B—B—B—B—
trifunctioneel	$ \begin{array}{c} \text{—C—C—C—C—} \\ \quad \quad \\ \text{—C—C—C—} \\ \\ \text{—C—} \end{array} $

bij mono- en bifunctionele atomen kan men nog steeds harde-sferen gebruiken
> echter vanaf tri moeten we een netwerk beschouwen

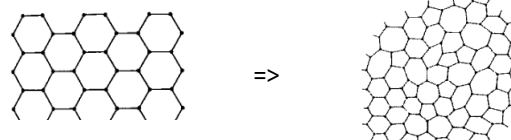
continuous random netwerk
CRN

= 3D netwerk van verbonden eenheden zonder translatiesymmetrie, waarbij bindingsfunctionaliteit wordt behouden



vb: in 2D

bekijk een regelmatig zeshoekig netwerk zoals besproken bij grafiet
> een procedure om een trifunctioneel 2D CRN te vormen bestaat eruit om elke regelmatige zeshoek door een n-zijdige veelhoek te vervangen waarbij de drie bindingen per atoom worden behouden
> netwerk wordt gevormd zonder gebroken, hoogenenergetische bindingen
> deze bezit een korte-afstandsorte en geen lange-afstandsorte



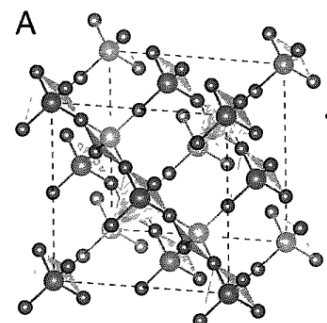
vb: SiO₂

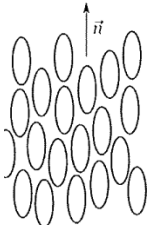
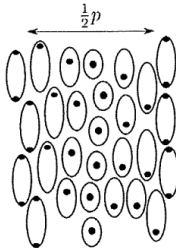
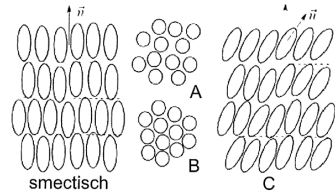
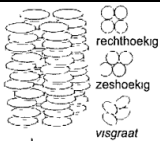
Si atomen hebben een 4voudige functionaliteit
O atomen hebben een 2voudige functionaliteit
> elk Si atoom is verbonden met 4 O atomen en de O-Si-O hoek is 109°
> CRN structuur opgebouwd door SiO₄ tetraëders te verbinden via de hoekpunten
ie: de O atomen worden gedeeld

er ontstaan dus -Si-O-Si- bindingen met een variabele bindingshoek β
> uit experimenten geldt $130^\circ < \beta < 160^\circ$ waarbij $\langle \beta \rangle = 144^\circ$

er gelden enkele regels:

- elk O-atoom mag met niet meer dan twee andere kationen verbonden zijn
- de functionaliteit van centrale kation moet klein zijn
- de polyeders moeten hoeken delen, geen ribben of vlakken
- ten minste drie hoeken van elke polyeder moet gedeeld worden



3.4 vloeibare kristallen	
vloeibare kristallen	<p>= kristallen in vloeibare fase</p> <p>> kristal: anisotropie van optische/elek/magn eigenschappen, periodieke rangschikking molec</p> <p>vloeistof: vloeibaar, vormen druppels,...</p> <p>>> er bestaan nematische, chirale, smectische en zuilvormige mesofasen</p>
3.4.1 onderverdeling van vloeibare kristallen	
nematische vloeibare kristallen	<p>In de nematische mesofase bezitten de molec een lange-afstandsorte waarbij de lange assen vd molec langsheen een voorkeursrichting zijn uitgelijnd</p> <p>> er is geen lange-afstandsorte in de posities vd massamiddelpunten vd molec</p> <p>De voorkeursrichting kan variëren en noemen we de <i>director</i></p> <p>> deze wordt voorgesteld met eenheidsvector $\mathbf{n}(r)$</p> <p>> echter wel: er is geen preferentiële schikking van de uiteinden ie: de molec maken geen onderscheid tss de uiteinden</p> <p>> teken van \mathbf{n} heeft geen betekenis</p> 
chirale vloeibare kristallen	<p>- bezitten lange-afstandsorte, maar niet op vlak van massamiddelpunten vd molec</p> <p>- richting varieert op een regelmatige manier</p> <p>We kunnen deze fase beschouwen langs één bepaalde richting</p> <p>> draai hem over een as loodrecht op deze richting</p> <p>> in elk vlak loodrecht op de draaias liggen de lange assen vd molec langsheen één voorkeursrichting in dit vlak, maar in een reeks parallelle vlakken draait deze voorkeursrichting op een gelijkmatige manier</p> <p>De structuur wordt gekarakteriseerd door de afstand te meten waarover de director een volledige cirkel draait</p> 
smectische vloeibare kristallen	<p>gelijkaardig aan vorige structuren, echter: smectische kristallen zijn gelaagd</p> <p>nl: molec zijn gerangschikt in lagen en vertonen correlaties in hun posities in aanvulling op de preferentiële richting</p> <p>> lagen kunnen vrij over elkaar schuiven</p> <p>> de preferentiële richting kan op eender welke manier liggen tov de lagen</p> <p>kristallen kunnen zowel een smectische als nematische fase hebben</p> <p>> smectische komt voor op hogere temp</p> 
zuilvormige vloeibare kristallen	<p>molec vormen cilindrische structuren</p> 
thermotrope vloeibare kristallen	<p>= vloeibare kristallen verkregen door het smelten van een vast kristal</p> <p>2 opties: - enantiotrope vloeibare kristallen</p> <p>= kunnen in vloeibare toestand gebracht worden door:</p> <ul style="list-style-type: none"> - het verlagen vd temp van een vloeistof - het verhogen vd temp van een kristal <p>- monotrope vloeibare kristallen</p> <p>= kunnen in vloeibare toestand gebracht worden door:</p> <ul style="list-style-type: none"> - het verlagen vd temp van een vloeistof - het verhogen vd temp van een kristal maar niet beiden!!

lyotropische vloeibare kristallen	= worden vloeibaar gemaakt door oplossing in oplosmiddel
3.4.2 ordeparameter	
director $\mathbf{n}(\mathbf{r},t)$	<p>= gemiddelde moleculaire oriëntatie voor staafvormige: gemiddelde van de oriëntatie van de lange as schijfvormige: gemiddelde richting van de normaal</p> <p>> deze is afh van het gekozen gebied nl: \mathbf{n} zal anders zijn afh van waar je kijkt in het kristal</p>
graad van orde	<p>neem θ_m de hoek tss \mathbf{n} en de molecule > definieer de ordeparameter dan als:</p> $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_m - 1 \rangle$ <p>of dus:</p> $S = \frac{1}{2} \int_V (3 \cos^2 \theta_m - 1) f(\theta_m) dV$
enkele voorbeelden voor S	<p>1: in een kristallijn materiaal geldt voor elke molec $\theta_m=0$ > dan is $\langle \cos^2 \theta_m \rangle = 1$ en dus $S=1$</p> <p>2: als alle molec loodrecht op het vlak van de director liggen geldt: $\langle \cos^2 \theta_m \rangle = 0$ en $S=-1/2$</p>
3.4.3 types moleculen	
typische vloeibare kristallen	Een groot aantal chemische verbindingen hebben één of meerdere vloeibare kristallijne fasen > de molec hiervan zijn meestal rigide en hebben lineaire structuur
3.4.4 toepassingen	
LCD scherm	<p>één pixel op het scherm bestaat uit twee polarisators, elektroden en reflecterende spiegel > vloeibaar kristal tss de elektroden en polarisatoren met hoek van 90° tov elkaar > spanning over de elektroden zorgt ervoor dat de molec van het vloeibaar kristal roteren > gaat licht wel dan niet polariseren zodat ze door de laatste polarisator kan</p>
thermometer	<p>chirale vloeibare kristallen reflecteren licht met golflengte gelijk aan hun periode > aangezien licht afh van de temp kunnen we hiermee temp meten</p>