

UNUSUAL CRYSTALS OR ENIGMATICAL LIQUIDS

V. P. SHIBAEV

This article is a short introduction in chemistry and physics of liquid crystals, which combine anisotropic properties of solid crystals and fluidity of liquids. These seemingly conflicting qualities define the unusual physicochemical properties of liquid-crystalline (LC) compounds, which find the widest applications in development of a variety of electrooptical systems, as well as play an essential role in the biological processes.

Статья представляет собой введение в химию и физику жидкокристаллов, сочетающих анизотропные свойства кристаллов и текучесть обычных жидкостей. Соединенные вместе, эти, казалось бы, противоречивые качества определяют необычные свойства жидкокристаллических соединений, которые широко используется для создания разнообразных электрооптических систем, а также играют существенную роль в биологических процессах.

© Шибаев В.П., 1996

НЕОБЫЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ИЛИ ЗАГАДОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ

В. П. ШИБАЕВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Необычное сочетание слов “жидкие кристаллы”, вероятно, многим читателям уже знакомо, хотя далеко не все представляют себе, что же стоит за этим странным и, казалось бы, противоречивым понятием. Несмотря на то что жидкие кристаллы не так давно спрелили столетие со дня их открытия, до сих пор ни в одном из школьных учебников физики и химии вы не найдете даже упоминания об этих удивительных веществах, удачно сочетающих анизотропные свойства¹ кристаллов и текучие свойства жидкостей, а слово “жидкокристаллический” (ЖК) воспринимается как нечто непонятное, сродни, скажем, горяче-холодному или красно-зеленому.

В то же время, вероятно, каждый второй (ну, может быть, третий!) читатель носит при себе ЖК-индикаторы и по несколько десятков раз в день посматривает на свои электронные часы, ЖК-циферблата которых аккуратно отсчитывает часы, минуты, секунды, а иногда и доли секунд. Именно ЖК-индикаторы являются основой современных калькуляторов, портативных компьютеров “Notebooks”, миниатюрных плоских экранов телевизоров, словарей-переводчиков, пейджеров и многих других современных электронных технических и бытовых приборов и устройств.

Мировое производство ЖК-индикаторов и дисплеев исчисляется миллиардами и, по прогнозам, будет увеличиваться и дальше. Уже сейчас без преувеличения можно сказать, что прогресс и развитие ряда отраслей науки и техники немыслимы без развития исследований в области жидкокристаллов. Не меньший интерес представляют собой жидкие кристаллы с точки зрения биологии и процессов жизнедеятельности. Функционирование клеточных мембран и ДНК, передача нервных импульсов, работа мышц, формирование атеросклеротических бляшек – вот далеко не полный перечень процессов, протекающих в ЖК-фазе, с присущими этой фазе особенностями – склонностью к самоорганизации при сохранении высокой молекулярной подвижности. Очевидно, что на нескольких страницах невозможно рассказать все, что сегодня известно о

¹ Анизотропия свойств – неодинаковость количественных характеристик физических свойств (оптических, электрических, механических и др.) по различным направлениям. Все твердые кристаллы анизотропны.

жидких кристаллах, поэтому статью следует рассматривать как введение в мир этих необычных соединений. Всех читателей, желающих более подробно ознакомиться с жидкими кристаллами, мы отсылаем к рекомендуемой литературе.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Со времени открытия жидких кристаллов прошло более ста лет. Впервые их обнаружил австрийский ботаник Фридрих Рейнитцер, наблюдая две точки плавления сложного эфира холестерина – холестерилбензоата (рис. 1). При температуре плавле-

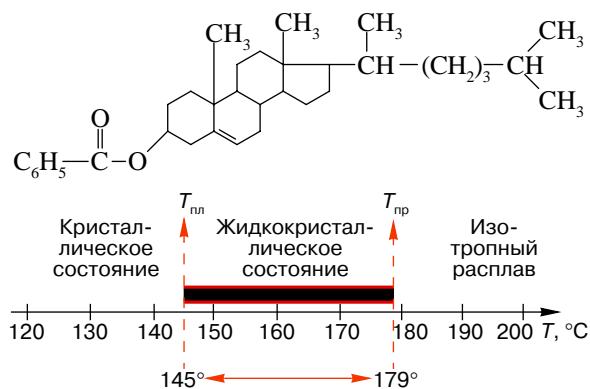


Рис. 1. Первое жидкокристаллическое соединение – холестерилбензоат и диаграмма, иллюстрирующая температурную область существования ЖК-фазы.

ния ($T_{\text{пл}}$), 145°C, кристаллическое вещество превращалось в мутную, сильно рассеивающую свет жидкость, которая при 179°C становилась прозрачной. В отличие от точки плавления температуру, при которой происходило просветление образца, Рейнитцер назвал точкой просветления ($T_{\text{пр}}$). Пораженный этим необычным явлением, свидетельствующим как будто о двойном плавлении, Рейнитцер отправил свои препараты немецкому кристаллографу Отто Леману с просьбой помочь разобраться в странном поведении холестерилбензоата. Исследуя их при помощи поляризационного микроскопа, Леман установил, что мутная фаза, наблюдавшаяся Рейнитцером, является анизотропной. Поскольку свойство анизотропии присуще твердому кристаллу, а вещество в мутной фазе было жидким, Леман назвал его жидким кристаллом.

С тех пор вещества, способные в определенном температурном интервале выше точки плавления сочетать одновременно свойства жидкостей (текучесть, способность к образованию капель) и свойства кристаллических тел (анизотропию), стали называть **жидкими кристаллами** или **жидкокристаллическими**. ЖК-вещества часто еще называют мезоморфными, а образуемую ими ЖК-фазу – мезофазой (от греческого “мезос” – промежуточный).

Такое состояние является термодинамически стабильным фазовым состоянием и по праву наряду с твердым, жидким и газообразным может рассматриваться как четвертое состояние вещества¹.

Однако понимание природы ЖК-состояния веществ, установление и исследование их структурной организации приходят значительно позднее. Серьезное недоверие к самому факту существования таких необычных соединений в 20–30-х годах сменилось их активным исследованием. Работы Д. Форлендера в Германии во многом способствовали синтезу новых ЖК-соединений. Достаточно сказать, что под его руководством было выполнено 85 диссертаций по жидким кристаллам. Французский ученый Ж. Фридель предложил первую классификацию жидких кристаллов, голландец С. Озен и чех Х. Щохер создали теорию упругости, русские ученые В.К. Фредерикс и В.Н. Цветков в СССР в 30-х годах впервые исследовали поведение жидких кристаллов в электрических и магнитных полях. Однако до 60-х годов изучение жидких кристаллов не представляло существенного практического интереса и все научные исследования имели достаточно ограниченный, чисто академический интерес.

Ситуация резко изменилась в середине 60-х годов, когда в связи с бурным развитием микроэлектроники и микроминиатюризацией приборов потребовались вещества, способные отражать и передавать информацию, потребляя при этом минимум энергии. И вот здесь на помощь пришли жидкые кристаллы, двойственный характер которых (анизотропия свойств и высокая молекулярная подвижность) позволил создать управляемые внешним электрическим полем быстродействующие и экономичные ЖК-индикаторы, являющиеся по существу основным элементом многомилионной “армии” часов, калькуляторов, плоских экранов телевизоров, электронных приборов технического и бытового назначения и т.д.

Жидкокристаллический бум, в свою очередь, стимулировал активную научную деятельность: созывались международные симпозиумы и конференции по жидким кристаллам, организовывались школы для молодых ученых, выпускались сборники и монографии. Лавинообразный поток научных публикаций в этой области привел к некоторой модификации названия международного журнала “Molecular Crystals”, который получил название “Molecular Crystals and Liquid Crystals”. Но и этого оказалось недостаточно. С 1986 года в Англии начал издаваться новый международный журнал – “Liquid Crystals”, а в 1990 году создано Международное общество по жидким кристаллам (International Liquid Crystal Society), выпускающее свое печатное издание “Liquid Crystals Today”. Все эти события

¹ В этом случае плазма может рассматриваться как пятое состояние вещества.

происходили на наших глазах в 70–80-х годах, но поиск и исследование новых ЖК-систем активно продолжаются и сейчас. Что же представляют собой эти необычные кристаллы и каковы особые свойства, сделавшие их сегодня практически незаменимыми?

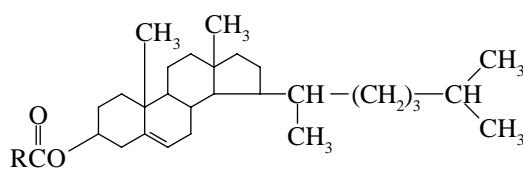
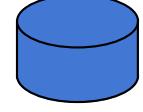
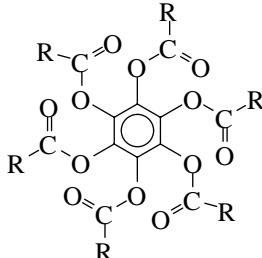
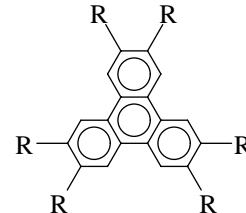
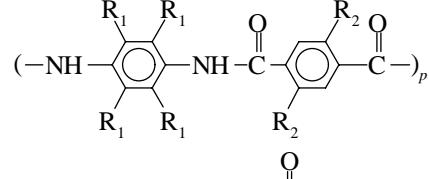
МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Сейчас известно уже около сотни тысяч органических веществ, которые могут находиться в ЖК-состоянии, и число таких соединений непрерывно растет. Если в первые десятилетия после открытия жидких кристаллов основными представителями этих соединений являлись только вещества, состоящие из асимметричных молекул стержнеобразной формы, — так называемые каламитики (от греческого “каламис” — тростник), то впоследствии было обнаружено, что в ЖК-состояние могут переходить

самые разнообразные вещества, имеющие молекулы более сложной формы (диски, пластины и др.) Молекулы ЖК-соединений очень часто называют мезогенами, а группировки или фрагменты молекул, способствующие формированию ЖК-фазы, — мезогенными группами.

В табл. 1 приведены примеры стержнеобразных мезогенов — каламитиков, а также химические формулы дискообразных (дискотики) и планкообразных мезогенов (санидики) (от греческого “sanidis” — планка). Как видно из табл. 1, среди мезогенных групп чаще всего встречаются бензольные кольца, связанные непосредственно друг с другом или с помощью различных химических группировок ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-$ и др.). Характерной особенностью всех ЖК-соединений является асимметрическая форма молекул, обеспечивающая анизотропию поляризуемости и тенденцию к

Таблица 1. Типичные примеры химических соединений, образующих жидкокристаллическую fazу

Стержнеобразные мезогены (каламитики)	Дискообразные мезогены (дискотики)	Планкообразные мезогены (санидики)
 <p>$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$</p> <p>$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$</p> <p>$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$</p> <p>$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$</p> <p></p>	 <p></p> <p></p> <p>$\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$</p>	 <p></p> <p>$\text{R}_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{C}^-$ $n = 7-11$</p> <p>$\text{R}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-$</p>

расположению молекул преимущественно параллельно друг другу вдоль их длинных (каламитики) и коротких (дискотики) осей.

Термотропные жидккие кристаллы

В зависимости от характера расположения молекул согласно классификации, предложенной еще Фридлем, различают три основных типа структур ЖК-соединений: *смектический, нематический и холестерический*. Указанные типы структур относятся к так называемым *термотропным жидким кристаллам*, образование которых осуществляется только при термическом воздействии на вещество (нагревание или охлаждение). На рис. 2 показаны схемы расположения стержне- и дискообразных молекул в трех перечисленных структурных модификациях жидких кристаллов.

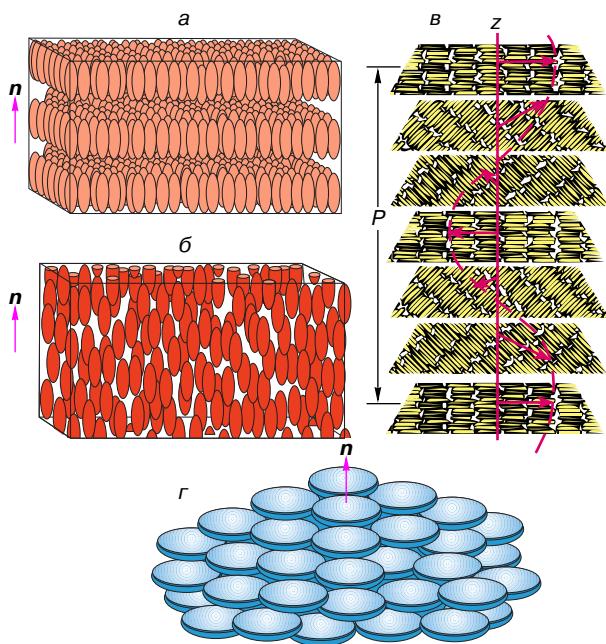


Рис. 2. Основные типы расположения стержнеобразных (а-в) и дискообразных (г) молекул в жидкких кристаллах: а – смектическая фаза, б – нематическая, в – холестерическая, г – дискотическая (***n*** – директор)

Смектический тип¹ жидкких кристаллов (смектики) ближе всего к истинно кристаллическим телам. Молекулы располагаются в слоях, и их центры тяжести подвижны в двух измерениях (на смектической плоскости). При этом длинные оси молекул в

¹ Название этого типа жидкких кристаллов происходит от греческого слова “смегма” – мыло. Смектические мезофазы сначала были найдены у мылоподобных веществ.

каждом слое могут располагаться как перпендикулярно плоскости слоя (ортогональные смектики), так и под некоторым углом (наклонные смектики). Направление преимущественной ориентации осей молекул принято называть *директором*, который обычно обозначается вектором ***n*** (рис. 2, а).

Нематический тип² жидкких кристаллов (нематики) характеризуется наличием только одномерного ориентационного порядка длинных (каламитики) или коротких (дискотики) осей молекул (рис. 2, б и г соответственно). При этом центры тяжести молекул расположены в пространстве хаотично, что свидетельствует об отсутствии трансляционного порядка.

Наиболее сложный тип упорядочения молекул жидкких кристаллов *холестерический* (холестерики), образуемый хиральными (оптически активными) молекулами, содержащими асимметрический атом углерода. Это означает, что такие молекулы являются зеркально-несимметричными в отличие от зеркально-симметричных молекул нематиков. Примером, иллюстрирующим отсутствие зеркальной симметрии, могут служить, например, левая и правая руки человека, которые мы никогда не можем совместить друг с другом. Впервые холестерическая мезофаза наблюдалась для производных холестерина, откуда и произошло ее название. Холестерики во многих отношениях подобны нематикам, в которых реализуется одномерный ориентационный порядок; они образуются также при добавлении небольших количеств хиральных соединений (1–2 мол. %) к нематикам. Как видно из рис. 2, в, в этом случае дополнительно реализуется спиральная закрученность молекул, и очень часто холестерик называют закрученным нематиком.

Периодическая спиральная структура холестериков определяет их уникальную особенность – способность селективно отражать падающий свет, “работая” в этом случае как дифракционная решетка. При фиксированном угле отражения условия интерференции выполняются только для лучей одного цвета, и слой (или пленка) холестерика кажется окрашенным в один цвет. Этот цвет определяется шагом спирали *P*, который при нормальном угле падения света простым образом связан с максимумом длины волны отраженного света λ_{\max} :

$$P = \lambda_{\max} / n, \quad (1)$$

где *n* – показатель преломления холестерика. Этот эффект избирательного отражения пленкой холестерика света с определенной длиной волны получил название селективного отражения. В зависимости от величины шага спирали, который определяется химической природой холестерика, λ_{\max} может

² Свое название нематическая фаза получила от греческого слова “нема” – нить. Нити – это разрывы оптической непрерывности среды в тонком слое нематика, наблюдаемые с помощью оптического поляризационного микроскопа.

располагаться в видимой, а также в ИК- и УФ-области спектра, определяя широкие области использования оптических свойств холестериков, о чём пойдет речь несколько позже.

Любой из трех типов мезофаз рассмотривается обычно как непрерывная анизотропная среда, где в небольших по размерам микрообъемах (их часто называют роями или доменами), состоящих, как правило, из 10^4 – 10^5 молекул, молекулы ориентированы параллельно друг другу.

Обратимся теперь к макроскопической структуре жидких кристаллов, которую чаще всего называют текстурой, понимая под этим совокупность структурных деталей образца жидкого кристалла, помещенного между двумя стеклами и исследуемого с помощью оптического поляризационного микроскопа. Каждый тип жидкого кристалла самопроизвольно образует свои характерные текстуры, по которым их часто удается идентифицировать. Как правило, текстуры жидких кристаллов настолько «фотогеничны», что их красивые микрофотографии часто помещают на обложках научных журналов и научно-популярных изданий. Мы ограничимся рассмотрением лишь трех основных типов текстур.

Нематические жидкие кристаллы характеризуются так называемой *ширен-текстурой* (рис. 3, а), представляющей собой систему тонких нитевидных линий (откуда, собственно, и произошло название нематической мезофазы) и точек с нитеобразными черными «хвостами». Эти линии называют *дисклинациями* (от греческого «клине» – наклон). Они представляют собой места резкого изменения направления ориентации длинных осей молекул. Характерной текстурой смектиков является *веерная текстура*, которая во многом напоминает кристаллы обычных твердых тел (рис. 3, б), что подчеркивает наибольшую аналогию в структурной организации двумерно-упорядоченных смектиков и трехмерно-упорядоченных кристаллов. Неориентированные холестерики образуют *конфокальную текстуру*, которая состоит из отдельных и связанных между собой сложных образований, называемых конфокальными доменами (рис. 3, в).

Важно отметить, что все рассмотренные текстуры чрезвычайно лабильны и легко подвергаются структурным перестройкам под действием небольших внешних воздействий (механические напряжения, электрические поля, температура и др.).

Лиотропные жидкие кристаллы

В отличие от термотропных жидких кристаллов лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении ряда амфи菲尔ных соединений в определенных растворителях и имеют, как правило, более сложную структуру, чем термотропные жидкие кристаллы. Амфи菲尔ные соединения состоят из молекул, содержащих гидрофильные и гидрофобные группы. Такие соединения широко распро-

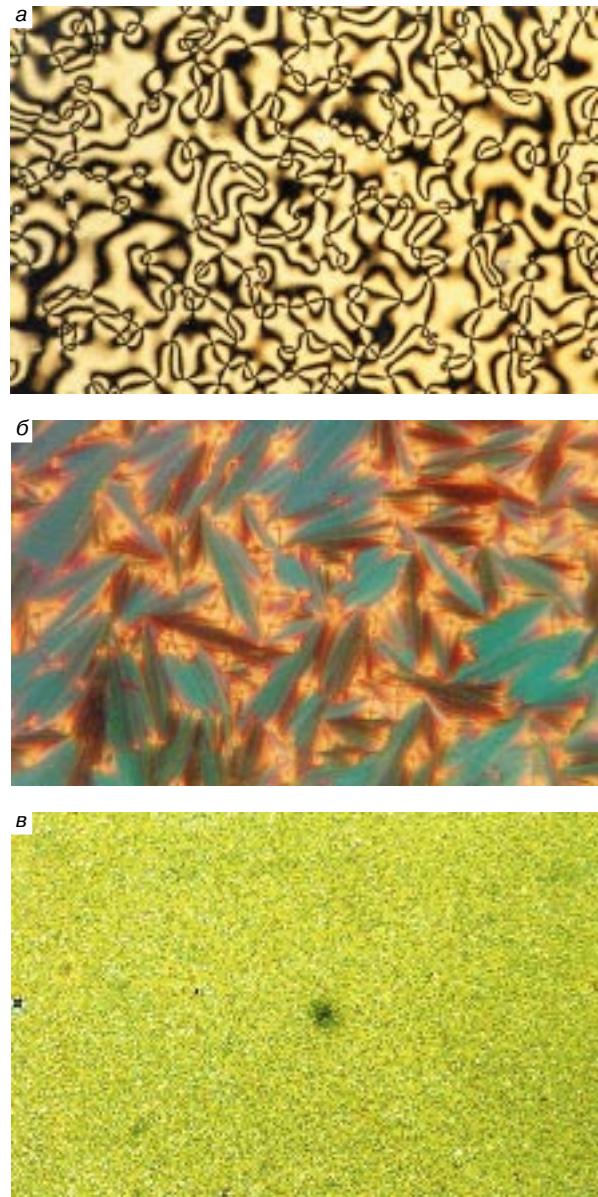


Рис. 3. Типичные текстуры нематических (а), смектических (б) и холестерических (в) жидких кристаллов: а – ширен, б – веерная, в – конфокальная текстуры.

странены в природе. Так, например, любая жирная кислота является амфи菲尔ной. Ее молекулы состоят из двух частей: полярной «головки» (COOH-группа) и углеводородного «хвоста» $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-]$. Подобные соединения при растворении в воде, как правило, образуют мицеллярные растворы, в которых полярные головки торчат наружу, находясь в контакте с водой, а углеводородные хвосты, контактируя друг с другом, смотрят вовнутрь. Такие мицеллы (рис. 4, а) являются теми структурными элементами, из которых строятся лиотропные

жидкие кристаллы, формируя, например, цилиндрическую или ламеллярную формы (рис. 4, б, в).

В отличие от термотропных жидкокристаллов, где формирование определенного типа мезофазы определяется лишь температурой, в лиотропных системах тип структурной организации определяется уже двумя параметрами: концентрацией вещества и температурой. Лиотропные жидкые кристаллы наиболее часто образуются биологическими системами, функционирующими в водных средах. Именно в этих системах в наиболее яркой форме проявляются уникальные особенности жидкокристаллов, сочетающих лабильность с высокой склонностью к самоорганизации. Ограничимся лишь одним при-

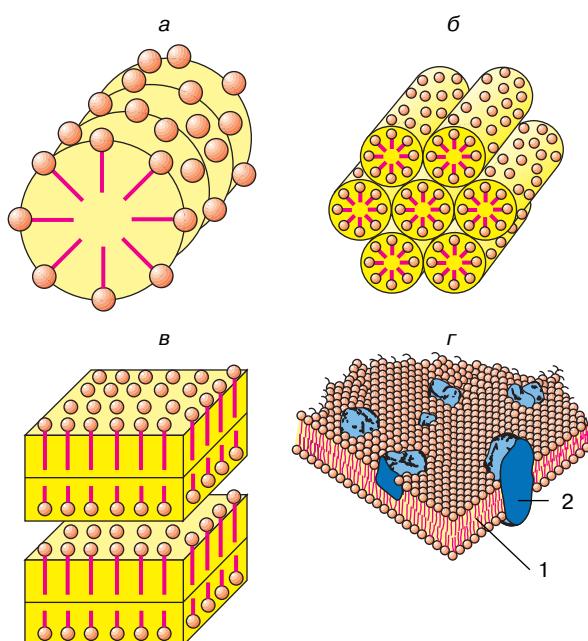


Рис. 4. Некоторые типы лиотропных жидкокристаллических структур, образованные амфи菲尔ными молекулами в водных растворах: а – цилиндрическая мицелла, б – гексагональная упаковка цилиндрических мицелл, в – ламеллярный смектический жидкий кристалл; г – строение мембранны, состоящей из фосфолипидного двойного слоя (1) и молекул белков (2).

мером, относящимся к клеткам и внутриклеточным органеллам, покрытым тонкими высокоупорядоченными оболочками – мембранами. Современные структурные исследования показывают, что мембранны представляют собой типичные лиотропные ламеллярные лабильные ЖК-структуры, состоящие из двойного слоя фосфолипидов, в котором “растворены” белки, полисахариды, холестерин и другие жизненно важные компоненты (рис. 4, г). Такое анизотропное строение мембранны, с одной стороны, позволяет защищать ее внутреннюю часть

от нежелательных внешних воздействий, а с другой стороны, ее “жидкостной” характер обеспечивает высокие транспортные свойства (проницаемость, перенос ионов и др.), что придает клетке определяющую роль в процессах жизнедеятельности.

Несомненно, что лиотропный мезоморфизм биологических объектов более сложен, что обусловлено как сложным строением самих биосистем, так и трудностью их изучения *in vivo*. Тем не менее изучение природных лиотропных систем и их моделирование на более простых синтетических моделях представляются необходимым следующим этапом в исследовании жидкокристаллов, где, безусловно, нас ждут весьма впечатляющие успехи. Этот раздел хотелось бы закончить цитатой выдающегося английского ученого Дж. Бернала: “Жидкие кристаллы – именно такие вещества, степень организации которых лежит между упорядоченностью жидкостей, кристаллических твердых тел и простейших живых клеток”.

АНИЗОТРОПИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ – ОСНОВНАЯ ОСОБЕННОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Поскольку основным структурным признаком жидкокристаллов является наличие ориентационного порядка, обусловленного анизотропной формой молекул, то естественно, что все их свойства так или иначе определяются степенью ориентационного упорядочения. Количественно степень упорядоченности жидкого кристалла определяется параметром порядка S , введенным В.И. Цветковым в 40-х годах:

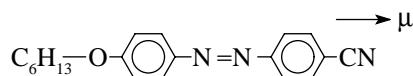
$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle, \quad (2)$$

где θ – угол между осью индивидуальной молекулы жидкого кристалла и преимущественным направлением всего ансамбля, определяемым директором \mathbf{n} (рис. 2) (угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям молекул). Легко понять, что в полностью разупорядоченной изотропно-жидкой фазе $S = 0$, а в полностью твердом кристалле $S = 1$. Параметр порядка жидкого кристалла лежит в пределах от 0 до 1. Именно существование ориентационного порядка обуславливает анизотропию всех физических свойств жидкокристаллов. Так, анизотропная форма молекул каламитиков определяет появление двойного лучепреломления (Δn) и диэлектрической анизотропии ($\Delta \epsilon$), величины которых могут быть выражены следующим образом:

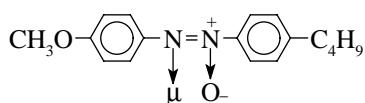
$$\Delta n_{\parallel} = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad \text{и} \quad \Delta \epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}, \quad (3)$$

где n_{\parallel} , n_{\perp} и ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} – показатели преломления и диэлектрические постоянные соответственно, измеренные при параллельной (\parallel) и перпендикулярной (\perp) ориентации длинных осей молекул относительно директора. Значения Δn для ЖК-соединений обычно

весмы велики и меняются в широких пределах в зависимости от их химического строения, достигая иногда величины порядка 0,3–0,4. Для сравнения укажем, что $\Delta\mu$ кварца составляет всего 0,01. Величина и знак $\Delta\epsilon$ зависят от соотношения между анизотропией поляризуемости молекулы, величиной постоянного дипольного момента μ , а также от угла между направлением дипольного момента и длинной молекулярной осью. Примеры двух ЖК-соединений, характеризующихся положительной и отрицательной величиной $\Delta\epsilon$, приведены ниже:



$$\epsilon_{\parallel} = 20,5; \epsilon_{\perp} = 6,5; \Delta\epsilon = +14,0$$



$$\epsilon_{\parallel} = 5,08; \epsilon_{\perp} = 5,34; \Delta\epsilon = -0,26$$

Нагревание жидкого кристалла, понижая его ориентационный порядок, сопровождается монотонным снижением значений $\Delta\mu$ и $\Delta\epsilon$, так что в точке исчезновения ЖК-фазы при $T_{\text{пп}}$ анизотропия свойств полностью исчезает.

В то же время именно анизотропия всех физических характеристик жидкого кристалла в сочетании с низкой вязкостью этих соединений и позволяет с высокой легкостью и эффективностью осуществлять ориентацию (и переориентацию) их молекул под действием небольших “возмущающих” факторов (электрические и магнитные поля, механическое напряжение), существенно изменяя их структуру и свойства. Именно поэтому жидкые кристаллы оказались незаменимыми электрооптически-активными средами, на основе которых и было создано новое поколение так называемых ЖК-индикаторов.

КАК УПРАВЛЯТЬ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ

Основой любого жидкокристаллического индикатора является так называемая электрооптическая ячейка, устройство которой изображено на рис. 5. Две плоские стеклянные пластинки с нанесенным на них прозрачным проводящим слоем из окиси олова или окиси индия, выполняющие роль электродов, разделяются тонкими прокладками из непроводящего материала (полиэтилен, тefлон). Образовавшийся зазор между пластинками, который колеблется от 5 до 50 мкм (в зависимости от назначения ячейки), заполняется жидким кристаллом, и вся “сандвичевая” конструкция по периметру “запаивается” герметиком или другим изолирующим материалом (рис. 5). Полученная таким образом ячейка может быть помещена между двумя очень тонкими пленочными поляризаторами, плоскости

поляризации которых образуют определенный угол с целью наблюдения эффектов ориентации молекул под действием электрического поля. Приложение к тонкому ЖК-слою даже небольшого электрического напряжения (1,5–3 В) вследствие относительно низкой вязкости и внутреннего трения анизотропной жидкости приводит к изменению ориентации жидкого кристалла. При этом важно подчеркнуть, что электрическое поле воздействует не на отдельные молекулы, а на ориентированные группы молекул (рои или домены), состоящие из десятков тысяч молекул, вследствие чего энергия электростатического взаимодействия значительно превышает энергию теплового движения молекул. В итоге жидкий кристалл стремится повернуться таким образом, чтобы направление максимальной диэлектрической постоянной совпало с направлением электрического поля. А вследствие большой величины двулучепреломления Δn процесс ориентации ведет к резкому изменению структуры и оптических свойств жидкого кристалла.

Впервые воздействие электрических и магнитных полей на жидкые кристаллы было исследовано русским физиком В.К. Фредериком, и процессы их ориентации получили название электрооптических переходов (или эффектов) Фредерика. Один из трех, наиболее часто встречающихся вариантов ориентации молекул показан на рис. 5, а. Это *планарная ориентация*, которая характерна для нематиков с отрицательной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon < 0$), когда длинные оси молекул параллельны стеклянным поверхностям ячейки.

Гомеотропная ориентация реализуется для жидких кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$) (рис. 5, б). В этом случае длинные оси молекул с продольным дипольным моментом располагаются вдоль направления поля

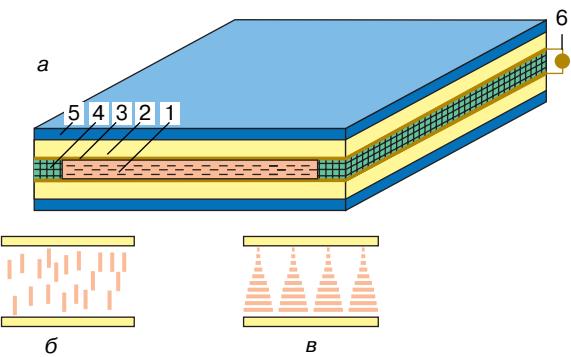


Рис. 5. Электрооптическая ячейка типа “сандвич” с планарной ориентацией молекул (а) и схемы расположения молекул жидких кристаллов в ячейке: б – гомеотропная и в – твист-ориентация.
1 – слой жидкого кристалла, 2 – стеклянные пластины, 3 – токопроводящий слой, 4 – диэлектрическая прокладка, 5 – поляризатор, 6 – источник электрического напряжения.

перпендикулярно поверхности ячейки. И наконец, возможна *твист-* или закрученная ориентация молекул (рис. 5, в). Такая ориентация достигается специальной обработкой стеклянных пластинок, при которой длинные оси молекул поворачиваются в направлении от нижнего к верхнему стеклу электрооптической ячейки. Обычно это достигается настиранием стекол в разных направлениях или использованием специальных веществ-ориентантов, задающих направление ориентации молекул.

В основе действия любого ЖК-индикатора лежат структурные перестройки между указанными типами ориентации молекул, которые индуцируются при приложении слабого электрического поля. Рассмотрим, например, как работает ЖК-циферблат электронных часов. Основу циферблата составляет уже знакомая нам электрооптическая ячейка, правда несколько дополненная (рис. 6, а, б). Помимо стекол с напыленными электродами, двух поляризаторов, плоскости поляризации которых противоположны, но совпадают с направлением длинных осей молекул у электродов, добавляется еще расположенная под нижним поляризатором зеркало (на рисунке не показано). Нижний электрод обычно делают сплошным, а верхний – фигурным, состоящим из семи небольших сегментов-электродов, с помощью которых можно изобразить любую цифру или букву (рис. 6, в). Свет падает на верхний по-

ляризатор и становится плоскополяризованным в соответствии с его поляризацией.

При отсутствии электрического поля (то есть в выключенном состоянии) свет, “следя” твист-ориентации нематика, меняет свое направление в соответствии с оптической осью нематика и на выходе будет иметь то же направление поляризации, что и нижний поляризатор (см. рис. 6, а). Другими словами, свет отразится от зеркала, и мы увидим светлый фон. При включении электрического поля для нематического жидкого кристалла с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$) произойдет переход от закрученной твист-ориентации к гомеотропной ориентации молекул, то есть длинные оси молекул повернутся в направлении, перпендикулярном к электродам, и спиральная структура разрушится (рис. 6, б). Теперь свет, не изменив направления исходной поляризации, совпадающей с поляризацией верхнего поляризатора, будет иметь направление поляризации, противоположное нижнему поляроиду, а они, как видно на рис. 6, б, находятся в скрещенном положении. В этом случае свет не дойдет до зеркала, и мы увидим темный фон. Другими словами, включая поле, можно рисовать любые темные символы (буквы, цифры) на светлом фоне, используя, например, простую семисегментную систему электродов (рис. 6, в).

Таков принцип действия любого ЖК-индикатора. Основными преимуществами этих индикаторов являются низкие управляющие напряжения (1,5–5 В), малые потребляемые мощности (1–10 мВт), высокая контрастность изображения, легкость встраивания в любые электронные схемы (например, в

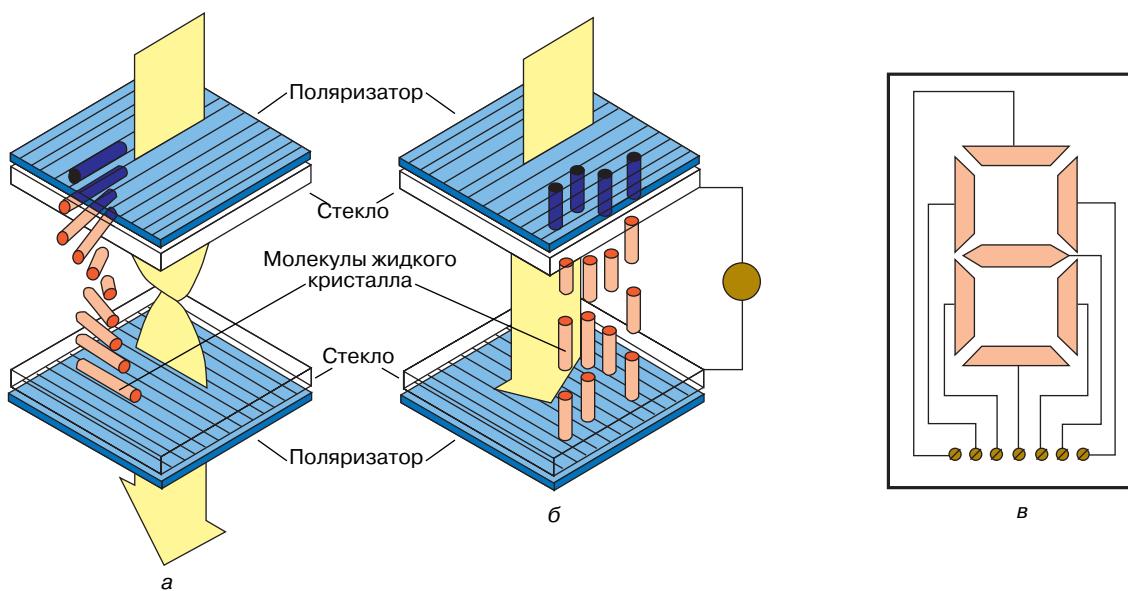


Рис. 6. Схема работы ЖК-индикатора на твист-эффекте: а – до включения электрического поля, б – после включения поля, в – семисегментный буквенно-цифровой электрод, управляемый электрическим полем.

автомобилях и самолетах), надежность в работе и относительная дешевизна. Увеличивая число сегментов-электродов и придавая им более сложную конфигурацию, можно создавать плоские телевизионные экраны, мониторы современных компьютеров, а также использовать ЖК-индикаторы в системах оптической связи и оптической обработки информации в быстродействующих ЭВМ.

КАК УПРАВЛЯТЬ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ СПИРАЛЬЮ

Среди рассмотренных типов жидкых кристаллов, пожалуй, наиболее экзотическими оптическими свойствами обладают холестерики. Необычайно тонко организованная спиральная структура холестерических жидких кристаллов (см. рис. 2, в) чрезвычайно чувствительна к самым различным внешним воздействиям. Изменяя температуру, давление, прикладывая электромагнитные поля и механические напряжения, можно существенным образом менять шаг холестерической спирали, а в соответствии с уравнением (1) легко менять цвет холестерики. Огромная чувствительность этих соединений, позволяющая “пробегать” все цвета спектра в интервале 0,01–0,001°C, показывает, какие необыкновенные возможности открывает использование этих веществ в качестве высокоэффективных термоиндикаторов.

У большинства холестериков с ростом температуры шаг спирали уменьшается, а следовательно, уменьшается и длина волны селективно отраженного света λ_{\max} (рис. 7). Иными словами, каждой из указанных на рис. 7 температур – T_0 , T_1 , T_2 и T_3 – соответствует свой цвет. Таким образом, нанося холестерические жидкые кристаллы на поверхности различных объектов, можно получать топографию распределения температуры, что делает их незаменимыми термоиндикаторами и визуализаторами для различного рода применений в технике и медицине. Вводя холестерики в полимерные пленки, то есть получая так называемые капсулированные жидкые кристаллы, можно создавать весьма удобные в обращении пленочные материалы, которые можно использовать в качестве термометров, а также для визуализации и “фотографирования” тепловых полей. Для увеличения цветового контраста в состав пленок обычно вводят черную краску. Наложение такой пленки на поверхность человеческого тела дает цветное изображение распределения температуры исследуемого участка тела, выявляя очаги воспалительных процессов или злокачественных новообразований. Такие пленки широко используются в медицине, и не только в виде термометров, но и в качестве своеобразных тепловизоров для быстрой диагностики и определения локализации воспалительных процессов (при аппендицитах, перитонитах, холециститах), для диагностики сосудистых заболеваний (в частности, атеросклероза

конечностей, облитерирующего эндартериита) и новообразований различной локализации.

В последние годы разрабатываются смеси холестерических жидкых кристаллов, резко изменяющие цвет (а следовательно, и шаг спирали) под действием малых, но опасных концентраций вредных паров различных химических соединений. Такие ЖК-индикаторы могут за очень короткое время (1–2 мин) менять цветовую окраску при превышении допустимой концентрации вредных паров, выполняя таким образом роль своеобразных химических датчиков. Интересные возможности открывает использование холестериков в дефектоскопии, в методах неразрушающего контроля, например для оценки однородности многослойных печатных плат, качества спайки и соединений металлических и металлокерамических изделий. В этих случаях вследствие разной теплопроводности жидкого кристалла своим цветом тотчас же фиксирует те участки, где имеются дефекты.

Одним из внешних факторов, с помощью которого можно управлять шагом холестерической спирали, может служить электрическое или магнитное поле. При приложении поля холестерическая спираль начинает постепенно раскручиваться, при этом шаг спирали увеличивается, четко “отслеживая” величину поданного напряжения. А это означает, что можно непрерывно управлять и цветом холестерического слоя жидкого кристалла. При некотором так называемом критическом напряжении поля спираль можно полностью раскрутить, превратив таким образом холестерический жидкий кристалл в нематический (один из видов эффекта Фредерикса). Процесс раскрутки спирали в настоящее время активно исследуется с целью использования в цветных плоских экранах с электронной системой управления.

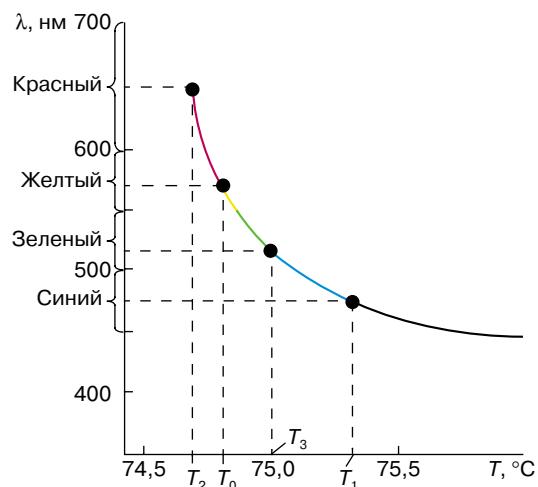


Рис. 7. Температурная зависимость длины волны селективного отражения света λ_{\max} слоя холестерического жидкого кристалла – холестерилпеллоната.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К сожалению, объем статьи не дает возможности рассмотреть даже часть тех проблем, которые волнуют сегодня исследователей, работающих в области химии и физики жидких кристаллов. Мы ограничились изложением наиболее общих сведений об этих необычных соединениях, которые часто называют кентаврами природы, таинственными кристаллами или анизотропными жидкостями. Все эти синонимы хорошо отражают двойственную природу их поведения, которое далеко не всегда удается описать с помощью привычных методов и понятий. Но именно в этом и заключена их привлекательность для исследователей, стремящихся познать еще неизведенное.

Недавно открыты и интенсивно исследуются жидкокристаллические полимеры, появились полимерные ЖК-сегнетоэлектрики, идет активное исследование гибкоцепных элементоорганических и металлоксодержащих ЖК-соединений, образующих новые типы мезофаз. Мир жидких кристаллов бесконечно велик и охватывает широчайший круг природных и синтетических объектов, привлекая внимание не только ученых – физиков, химиков и биологов, но и исследователей-практиков, работающих в самых разнообразных отраслях современной техники (электронике, оптоэлектронике, информатике, голограмии и т.п.). Являясь двойственными по своей природе, жидкие кристаллы – наглядный пример междисциплинарной области знаний, кото-

рая безусловно должна найти достойное отражение в современных программах средней школы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Сонин А.С. Кентавры природы. М.: Атомиздат, 1980.
2. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
3. Пикин С.А., Блинов Л.М. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1982. (Б-чка "Квант"; В. 20).
4. Сонин А.С. Жидкие кристаллы и физика жизни. М.: Знание, 1983.
5. Белиловский В.Д. Эти удивительные жидкие кристаллы. М.: Просвещение, 1987.
6. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты / Под ред. В.П. Шибаева. Новосибирск: Наука, 1994.

* * *

Валерий Петрович Шибаев, доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Заслуженный деятель науки России, член-корреспондент Академии естественных наук Российской Федерации. Лауреат Государственной премии СССР. Ассоциированный член номенклатурной комиссии макромолекулярного отделения Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC). Член Международного общества по жидким кристаллам. Автор более 400 научных работ, включая пять монографий, три из которых изданы за рубежом, 20 изобретений и патентов.