

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ
ТЕХНИКЕ

ЗНАНИЕ



8/1975

СЕРИЯ
ФИЗИКА

Л.К.Вистинь
И.Г.Чистяков
ЖИДКИЕ
КРИСТАЛЛЫ

Л. К. Вистинь,
кандидат физико-математических наук
И. Г. Чистяков,
доктор физико-математических наук

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1975

Вистинь Л. К. и Чистяков И. Г.

Ч-68 Жидкие кристаллы. М., «Знание», 1975.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике, Серия «Физика», 8. Издается ежемесячно с 1946 г.)

В брошюре популярно изложены современные представления о физике жидкокристаллического состояния вещества. Дано энергетическое обоснование существования жидких кристаллов. Приведены сведения о структуре, строении жидких кристаллов, их симметрии. Описаны электрические, оптические, магнитные, тепловые, механические и реологические свойства жидких кристаллов. В рамках общего изложения дано сопоставление физических свойств жидких кристаллов со свойствами жидкости и твердого тела. Приведены примеры применения жидких кристаллов в современной науке и технике.

Обсуждаются перспективы дальнейших исследований по жидким кристаллам и прогнозируется их место в науке и технике ближайшего будущего.

Изложение материала рассчитано на читателя, владеющего основными понятиями физики и химии в программе средней школы.

20403

531.9

I. Что такое жидкие кристаллы?

Что такое «жидкие кристаллы»? Это парадоксальное название прочно вошло не только в науку, но все чаще встречается в научно-технической и научно-популярной литературе.

Может быть, под термином «жидкие кристаллы» подразумевается какое-то новое вещество, неизвестное ранее? Оказывается, нет. Все жидкие кристаллы по своему химическому составу принадлежат к давно известным органическим веществам, построенным из атомов углерода, водорода, кислорода и азота.

Однако если мы будем рассматривать жидкие кристаллы с точки зрения их физических свойств, то они обнаружат ряд замечательных особенностей.

Как известно, всякое вещество в зависимости от его температуры может находиться в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком или газообразном. Некоторые же вещества при повышении температуры переходят из твердого в совершенно новое состояние — жидкокристаллическое. Сегодня известно несколько десятков тысяч органических веществ, которые могут находиться в таком состоянии, и список этих веществ продолжает расти.

Итак, вещества, способные находиться в жидкокристаллическом состоянии, называют «жидкими кристаллами».

В таком состоянии вещество одновременно обладает физическими свойствами как твердого кристалла — анизотропией, так и жидкости — текучестью. Эти уникальные гибридные свойства в последние годы вызвали особый интерес к жидким кристаллам. Специалисты пророчат им большое будущее в науке и практике.

Особенности жидюкристаллического состояния связаны с формой молекул жидких кристаллов, напоминающих, грубо говоря, плоские удлиненные планки. Вследствие вытянутой формы молекулам энергетически выгодно располагаться параллельно друг другу — это приводит к определенному порядку в расположении молекул, что и определяет свойства жидкого кристалла.

Открыты жидкие кристаллы были еще в прошлом веке, но затем ученые о них забыли на долгие годы. И только буквально в последнее время научный интерес к ним возник опять, что объясняется открывшимися перспективами их промышленного использования. В 1888 году австрийский ботаник Рейнитцер обнаружил у синтезированного им нового органического вещества — холестерилбензоата весьма необычные свойства. Это соединение имело как бы две точки плавления. При 145° кристаллы вещества, помещенные в пробирку, плавилась в опалесцирующую жидкость, которая под биологическим микроскопом казалась состоящей из звездобразных агрегатов. При 179° эта мутная масса превращалась в прозрачный расплав. Если расплав охлаждался, то при 179° он приобретал голубоватую окраску, которая быстро исчезала, и жидкая масса становилась опалесцирующей. Около 145° окраска появлялась вновь и тотчас же вещество закристаллизовывалось.

Отличить жидкие кристаллы от твердого тела и обычной жидкости легко, исследовав его с помощью поляризационного микроскопа. Вместо темного поля зрения, наблюдающегося в том случае, когда между скрещенными поляризаторами помещена капля обычной жидкости, видна ярко освещенная капля жидкого кристалла (рис. 1, б) с овальными границами.

Если охладить каплю, она перейдет в твердый кристалл с резко очерченными прямолинейными границами (рис. 1, а). При нагревании капли кристалла она становится прозрачной, поле зрения микроскопа снова темнеет (рис. 1, в).

Таким образом, вещество в кристаллическом и жидкокристаллическом состоянии, будучи помещено между скрещенными поляроидами, способно пропускать свет к наблюдателю и освещенно, а вещество, находящееся в жидком состоянии, света не пропускает. Резкие прямолинейные границы твердого состояния помогают отли-

чить его от жидкокристаллического состояния с его овальными границами.

Аналогичные свойства были обнаружены и у многих других органических соединений. Характерной особенностью всех этих веществ является то, что в определенном интервале температур им одновременно присущи и свойства жидкостей (большая текучесть, способность образовывать капли, слияние капель при соприкосновении) и свойства кристаллических тел (анизотропия).



Рис. 1. Между скрещенными поляроидами кристалл выглядит ярко светящимся (а), жидкий кристалл также анизотропен и также виден между скрещенными поляроидами (б), изотропный расплав не виден в этих условиях (в)

Это и позволило считать, что указанные вещества способны находиться в новом агрегатном состоянии, названном «жидкокристаллическим». Впоследствии многочисленные исследования ученых неопровержимо доказали, что жидкокристаллическое состояние является самостоятельным термодинамическим состоянием вещества, и жидкие кристаллы отличаются от обычных жидкостей не только своими оптическими, но и другими физическими свойствами. В исследование структуры и свойств жидких кристаллов внесли свой вклад как известные отечественные ученые — А. В. Шубников, Г. В. Вульф, В. К. Фредерикс, А. Б. Млодзеевский, так и зарубежные — Д. Форлендер, Ж. Фридель, Ш. Моген, П. Гранжан, В. Брэгг, Дж. Бернал и многие другие.

После некоторого затишья в период второй мировой войны в конце 50-х годов вновь появляется интерес к исследованию жидкокристаллического состояния.

Под руководством члена-корреспондента АН СССР Б. К. Вайнштейна были развернуты систематические исследования структуры и свойств жидких кристаллов в Институте кристаллографии АН СССР и в г. Иванове, в университете и медицинском институте. Несколько позднее началось усиленное изучение жидких кристаллов и за рубежом.

Одной из причин, породивших пристальное внимание ученых к жидким кристаллам, безусловно является широкое практическое применение, которое они начинают находить во многих областях новой техники, а именно в радиотехнике, лазерной технике, голографии, медицине, биологии, химии и т. д.

В настоящее время жидкие кристаллы все шире используются для отображения информации. В частности, созданы цифровые индикаторы на жидких кристаллах для широкого класса приборов. Жидкокристаллические индикаторы удобны тем, что потребляют ничтожно малое количество энергии (микроватты на квадратный сантиметр), имеют низкие управляемые напряжения, в силу чего совместимы с электронными интегральными схемами. Сейчас эти индикаторы можно увидеть на циферблатах полностью электронных наручных часов, микроминькомпьютеров, других электронных приборов. По подсчетам зарубежных экономистов, цифровые и буквенно-цифровые индикаторы на жидких кристаллах к 1980 году займут 25% всей индикаторной техники мирового капиталистического рынка.

Жидкие кристаллы находят применение для визуализации тепловых полей на поверхности предметов. Здесь используется их способность изменять цвет при изменении температуры, так что картина распределения температуры на поверхности будет выглядеть разноцветной «топографической» картой. Область применения этого свойства жидких кристаллов чрезвычайно обширна: знать точно участки перегрева в электронной схеме, на поверхности работающего прибора и машины необходимо для оценки надежности, предотвращения аварийных ситуаций.

Конечно, не только практическим использованием обусловлен интерес к исследованию жидкокристаллического состояния. Эти исследования позволяют развивать и совершенствовать теорию строения конденсированных сред. Кроме того, важную роль играют жидко-

кристаллические структуры и в молекулярной биологии: оказывается, что во многих образованиях живых организмов, таких, как нервная ткань, клеточные мембраны и т. д., наблюдаются структуры, близкие по упорядоченности к жидкокристаллическим. Удельный вес работ по жидким кристаллам в области биологии постоянно возрастает. Так, на последней, пятой, международной конференции (июнь 1974 г., Стокгольм) эти работы составили едва ли не треть всех докладов.

Наука о жидких кристаллах в настоящее время быстро развивается, но, разумеется, еще далеко не все в этой области выяснено. Пока нет достаточно полной и убедительной теории, объясняющей причины существования жидкокристаллической формы материи.

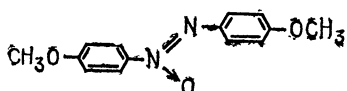
В то же время накопилось достаточно много экспериментального и теоретического материала, чтобы можно было попытаться рассказать широкому читателю, что же такое жидкие кристаллы.

2. Основные типы жидких кристаллов

Итак, жидкокристаллическим (или мезоморфным) называется такое состояние вещества, которое обладает структурными свойствами, промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости. Жидкие кристаллы текучи. В зависимости от типа кристалла их вязкость может варьировать от вязкости воды до вязкости густого масла. Известны и «застеклованные» жидкие кристаллы, получающиеся в результате сильного переохлаждения. Почему же в отличие от аморфных жидкостей и стекол они обладают кристаллическими свойствами — оптической, электрической, диамагнитной и т. д. анизотропией? Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и кристаллам, обусловлено особенностью внутренней молекулярной структуры жидких кристаллов. Молекулы их расположены не в таком строгом порядке, как в кристалле, но и не столь беспорядочно, как в жидкости. Правда, известно, что и реальным кристаллам свойственны различного рода нарушения и дефекты кристаллической структуры, а в жидкостях имеется ближний

порядок в расположении частиц. Структура же мезофазы, жидкого кристалла, является по своему характеру именно промежуточной (мезос — промежуточный) между истинно кристаллической и аморфной структурами.

Жидкие кристаллы образуют соединения, обладающие удлинённой формой молекул. В качестве примера можно привести параазоксианизол



Молекула этого наиболее полно изученного жидкокристаллического соединения имеет примерно следующее соотношение размеров: длина \times ширина \times толщина $= 18 \times 7 \times 3,6 \text{ \AA}$. Удлиненная, палочкообразная форма молекул способствует их взаимному параллельному расположению, что свойственно всем жидким кристаллам.

Различаются три основных типа жидких кристаллов: смектический, нематический и холестерический.

а) СМЕКТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

В смектическом жидком кристалле молекулы расположены слоями, которые могут легко скользить один по другому, обуславливая текучесть жидкого кристалла (рис. 2). Слои расположены периодически друг относительно друга. Межслоевой период зависит от длины молекул и от того, под каким углом они наклонены к смектическим плоскостям.

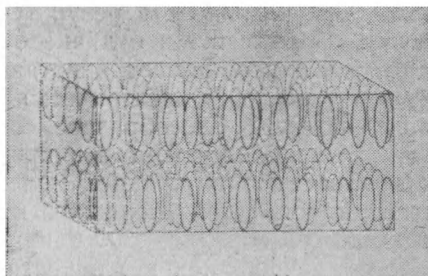
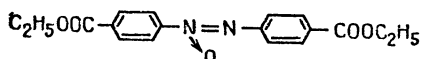


Рис. 2. Расположение молекул в смектическом жидком кристалле

Внутри слоев, в боковых направлениях, строгая периодичность в расположении молекул отсутствует. Существуют

лишь ближний порядок и более или менее значительные нарушения сетки, характеризующей расположение центров тяжести молекул в слоях. В зависимости от характера упаковки молекул в слоях и наклона их длинных осей относительно смектических плоскостей можно говорить о существовании той или иной полиморфной модификации смектического жидкого кристалла. В настоящее время экспериментально обнаружено восемь полиморфных смектических модификаций, в том числе до трех модификаций, присутствующих в одном и том же состоянии. Теоретически может существовать значительно большее число модификаций.

Примером вещества, образующего смектическую фазу, служит этиловый эфир п-азоксибензойной кислоты:



Это вещество при нагревании образует смектические жидкие кристаллы в интервале температур от 114 до 120°. Слой жидкого кристалла при наблюдении в поляризационный микроскоп образует определенный рисунок, так называемую текстуру, показанную на рис. 3.

Если вспомнить, что в поляризованном свете обычная жидкость не только не образует такого сложного строения, а вообще не видна между скрещенными поляроидами микроскопа, то становится очевидно, что смектические жидкие кристаллы, хотя и текучи, представляют собой нечто совершенно отличное от обычной жидкости

Текстура слоя смектического жидкого кристалла образована отдельными доменами — областями с определенной ориентацией молекул.



Рис. 3. Конфокальная смектическая текстура, видимая в поляризационном микроскопе. Увеличение 300×

Совокупности доменов в слое жидкого кристалла более или менее закономерно связаны друг с другом, образуя характерные текстуры (полигональную, конфокальную, веерную и др.), по виду которых можно легко определить, к какой полиморфной модификации относится та или иная смектическая фаза жидкого кристалла.

Из многих любопытных особенностей строения смектических жидких кристаллов отметим еще одну, наиболее ярко показывающую их плоскостное строение, — образование ступенчатых капель. Если поместить немного вещества на очень чистую ровную поверхность, например на свежерасщепленную плоскость слюды, и нагреть, то смектическая фаза появляется в виде ступенчатых плоских капель (рис. 4). Возникновение их

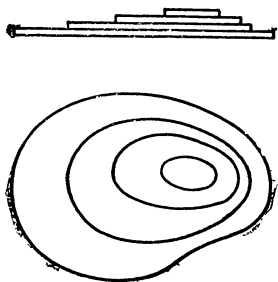


Рис. 4. Схема строения смектической ступенчатой капли

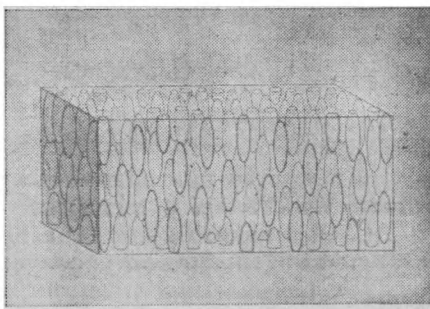


Рис. 5. Расположение молекул в нематическом жидком кристалле

является следствием слоистости смектического жидкого кристалла. Толщина каждой ступени кратна толщине отдельного смектического слоя. При механической вибрации видно, что отдельные слои капель свободно скользят друг относительно друга.

б) НЕМАТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Нематические жидкие кристаллы не имеют такой слоистой структуры, как смектические. Молекулы беспорядочно сдвинуты в направлении своих длинных осей. Наблюдается лишь ориентационный порядок в расположении молекул: все они ориентированы примерно вдоль одного преимущественного направления (рис. 5). В микроскопическом препарате вещества за-

метны темные тонкие нити (нема — нить, греч.). Это места, где молекулы резко изменяют свою ориентацию. Иначе эти линии называют дисинклинациями. Пара-азоксианизол, упомянутый выше, дает нематические жидкие кристаллы в температурной области 117—135°. В настоящее время известны жидкие кристаллы, существующие в широком интервале температур, включая комнатную. Например, п-метоксибензилиден-п'-бутиланлин, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, текстура которого показана на рис. 6, дает жидкие кристаллы в области 20—43°.

Приготовляя смеси различных веществ, можно получать нематическую мезофазу в области от —20 до +80°

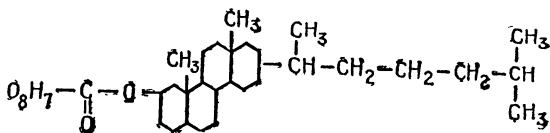


Рис. 6. Текстура нематического жидкого кристалла

и даже в более широком температурном диапазоне, что удобно для практического использования жидких кристаллов.

в) ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Холестерические жидкие кристаллы образуют в основном соединения холестерина и других стероидов. Например, холестерилциннат



находится в жидкокристаллическом состоянии в интервале 156—197°.

Структура жидких кристаллов такая же, как и у нематических, но дополнительно закручена в направлении, перпендикулярном длинным осям молекул (рис. 7), причем шаг спирали P может достигать несколько ты-

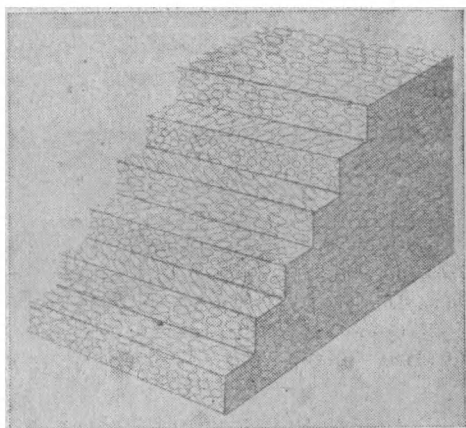


Рис. 7. Расположение молекул в холестерическом жидком кристалле

ся ангстрем. Периодичность структуры приводит к тому, что падающий на тонкий слой кристалла луч света может претерпевать селективное отражение. Если рассмотреть лучи, отраженные от жидкого кристалла в определенном направлении, то максимальной интенсивностью будут обладать лучи с длиной волны λ , удовлетворяющей условию Брегга—Вульфа

$$2 \sin \Theta/2 = n\lambda P.$$

Таким образом, закон отражения для белого света в случае холестерического жидкого кристалла не выполняется. Лучи различной длины волны будут отражаться под различными углами (хотя угол падения белого света один и тот же). Вследствие этого холестерическая пленка будет выглядеть в отраженном свете ярко окрашенной. Окраска зависит от угла отражения

$$\lambda = \frac{2 \sin \Theta/2}{P} .$$

Шаг винтовой холестерической структуры может изменяться под воздействием внешних факторов (сдвиг, электрические и магнитные поля, температура, излучение, примеси). Это влечет за собой изменение длины волны света, отражаемого холестерическими пленками, а следовательно, и их цвета. Удельная оптическая активность холестерического образца может достигать очень больших значений порядка 10^5 — 10^6 град/мм.

г) ЛИОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

До сих пор мы говорили о жидких кристаллах, которые образуются в процессе нагревания твердого кристалла и существуют в определенном температурном интервале. Эти жидкие кристаллы объединяются общим названием — термотропные мезофазы.

Жидкие кристаллы могут образоваться и при растворении твердого вещества в определенных растворителях. Это так называемые лиотропные мезофазы.

Простейшим примером лиотропных жидких кристаллов является водный или водно-спиртовой раствор олеата калия в определенной концентрационно-температурной области. Если поместить каплю такого раствора между предметным и покровным стеклами, то через несколько часов у краев покровного стекла начинают расти лиотропные жидкие кристаллы, имеющие смектическую упорядоченность. В случае свободного роста одиночной области такой текстуры (когда росту не мешают соседние участки) она имеет вид тела вращения. После того как область в процессе роста увеличивает свой диаметр и приходит в соприкосновение со стеклами, смектические слои, перпендикулярные оси роста, закручиваются и образуется сложная текстура.

Система растворитель — смектический жидкий кристалл часто дает начало образованию своеобразной текстуры, так называемых миелиновых форм. Миелиновые формы представляют собой тонкие смектические слои жидкого кристалла, свернутые в трубки диаметром

0,01—0,02 мм. Легче всего наблюдать возникновение этой текстуры в системе холестерин—глицерин. Если эту систему нагревать, то при определенной температуре холестерин соединяется с глицерином и дает жидкие кристаллы смектического типа. Последние впитывают избыток глицерина, что ведет к росту миелиновых трубок (рис. 8). В процессе роста трубки, имеющие яркую интерференционную окраску, двигаются, переплетаясь подобно клубку змей.

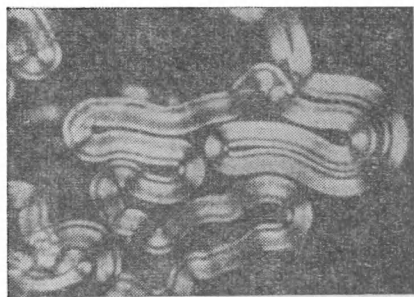


Рис. 8. Миелиновые формы, образующиеся в лиотропной жидкокристаллической системе холестерин — глицерин

Структура лиотропных мезофаз сложнее, чем у термотропных жидких кристаллов. Структурными единицами здесь являются не молекулы, а молекулярные комплексы—мицеллы. Мицеллы могут быть ламеллярными, цилиндрическими, сферическими или прямоугольными. Они распределены в среде растворителя, образуя различные струк-

туры. В качестве примера на рис. 9 приведены некоторые из них.

Лиотропные жидкие кристаллы особенно широко распространены среди биоорганических веществ. Их образуют полипептиды, фосфолипиды, цереброзиды, вирусы и т. д. Как уже упоминалось, многим структурным образованиям живого организма свойственно жидкокристаллическое состояние (миелиновая оболочка нервов, клеточные мембраны и др.). В связи с этим лиотропные жидкие кристаллы служат удобной моделью для изучения процессов обмена в клеточных мембранах. В частности, лиотропные водно-липидные системы широко используются для исследования строения и функционирования биологических клеточных мембран.

3. Межмолекулярные взаимодействия в жидких кристаллах

Почему возможно существование такой промежуточной формы материи с физическими свойствами, присущими как кристаллам, так и жидкостям?

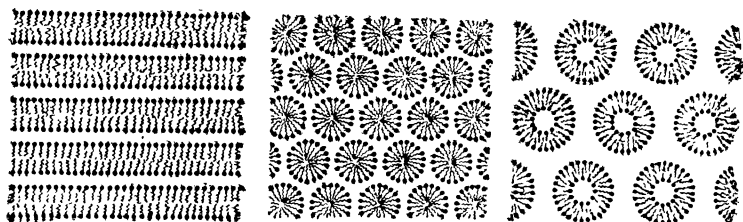


Рис. 9. Некоторые типы лиотропных жидкокристаллических структур

В настоящее время нельзя считать, что природа образования жидких кристаллов и причины, лежащие в основе жидкокристаллического строения материи, полностью выяснены. Нельзя однозначно предсказать, какие химические соединения способны находиться в жидкокристаллическом состоянии. Однако благодаря фундаментальным работам по исследованию структуры и свойств жидких кристаллов выяснены основные условия их образования.

Как уже отмечалось, жидкие кристаллы образуют только те вещества, молекулы которых имеют удлиненную форму. Структура молекул может быть самой различной, но резко выраженная протяженность молекул является необходимым условием образования кристаллов. Однако далеко не все вещества, молекулы которых удовлетворяют этому требованию, способны образовывать жидкие кристаллы. Например, молекулы парафинов очень длинны и узки, однако жидких кристаллов они не образуют. Оказывается, чтобы образовать жидкий кристалл, молекулам парафинов не хватает жесткости, они легко изгибаются, молекулы же всех известных жидких кристаллов достаточно жесткие. Однако и этот признак необходим, но недостаточен, так как

известно еще больше веществ с длинными жесткими молекулами, не образующими мезофаз. Чтобы выяснить, способно или нет вещество образовать жидкий кристалл, наряду с формой его молекул нужно рассматривать еще и силы взаимодействия между ними.

Проследим в общих чертах, какие изменения происходят при нагревании у соединений, способных к образованию жидких кристаллов.

Естественно предположить, что, например, слоистые смектические жидкие кристаллы получаются при нагревании кристаллического вещества, обладающего слоистой кристаллической решеткой. Это предположение подтверждается многими экспериментальными данными. Силы взаимодействия между концами молекул при плавлении «смектогенного» кристалла резко ослабевают, слои становятся свободными и получают возможность скользить один относительно другого. Внутри слоев также происходят изменения. Так, если в кристалле была гексагональная (шестиугольная) упаковка молекул, то в смектической фазе такая упаковка также в среднем статистически сохраняется — в расположении молекул наблюдается лишь ближний порядок. Это происходит потому, что силы бокового взаимодействия молекул друг с другом значительно уменьшаются при образовании смектической фазы.

Иногда нематическая фаза возникает из смектической при нагревании последней. При этом фазовом переходе силы бокового взаимодействия резко ослабевают, так что уже не могут обеспечить слоистого расположения молекул, которые получают возможность перемещаться вдоль длинных осей. Однако боковое взаимодействие молекул еще достаточно сильно для обеспечения их параллельного расположения. Наконец, при дальнейшем уменьшении сил бокового взаимодействия движение молекул становится хаотичным — нематическая фаза переходит в истинную жидкость.

Такое поэтапное плавление вещества обусловлено изменением сил межмолекулярного взаимодействия, которые делятся на три вида:

диполь-дипольные взаимодействия между постоянными молекулярными дипольными моментами;

индуцированные дипольные взаимодействия, обусловленные взаимонаведенной поляризацией постоянных дипольных моментов молекул;

дисперсионные силы взаимодействия между мгновенными диполями, возникающими в результате колебания электронных оболочек атомов, составляющих молекулу.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия равна

$$U_1(r) = 2/3 \frac{\mu^4}{RT} r^{-6},$$

где μ — дипольный момент молекулы; r — межмолекулярное расстояние; R — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Как видно из уравнения, взаимодействие этого вида особенно велико для веществ, молекулы которых обладают большим дипольным моментом μ . Небольшой вклад в энергию связи вносят индукционные силы с энергией

$$U_2(r) = 2\alpha\mu r^{-6},$$

где α — поляризуемость молекул. Основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят дисперсионные силы. Энергия взаимодействия в этом случае равна

$$U_3(r) = kr^{-6}.$$

Здесь

$$k = \frac{3h}{2} \cdot \frac{\nu_1 \cdot \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \alpha_2,$$

α_1 , α_2 и ν_1 , ν_2 соответственно поляризуемости и — характеристические частоты возбуждения атомов, h — энергия.

Полная энергия взаимодействия есть

$$U(r) = U_1(r) + U_2(r) + U_3(r) = -ar^{-6} + ce^{-ar}.$$

На рис. 10 показана зависимость энергии $U(r)$ от расстояния между молекулами. Положение при $r = r_0$ соответствует минимуму энергии и твердокристаллическому состоянию вещества. Для жидких кристаллов r_0 можно приблизительно считать равным 3,6 А. Сближение молекул на расстояние, меньшее r_0 , затруднено, так как приводит к быстрому росту $U(r)$ и сильному взаимному отталкиванию молекул. При увеличении r энергия взаимодействия и отталкивание молекул также растут, но менее резко. Как известно, условием существования твердого кристалла является преобладание сил связи $U(r)$ над силами теплового движения и колебания молекул с кинетической энергией $E_{\text{кин}} = \frac{p^2}{2m}$. При

$U(r) < E_{\text{кин}}$ кристалл плавится и вещество переходит в жидкое состояние.

Существование жидкокристаллического состояния, вероятно, может объясняться разной интенсивностью тепловых колебаний отдельных атомов или их групп в молекулах. Возможно, для одних атомов энергия взаимодействия соседних молекул $U(r)$ больше $E_{\text{кин}}$, для других меньше. Это можно проиллюстрировать на примере смектических жидких кристаллов, где вследствие специфики строения молекул на их концах $E_{\text{кин}}$ стано-

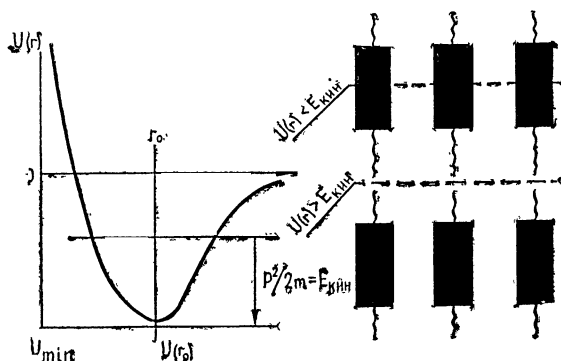


Рис. 10. Энергия взаимодействия между молекулами в зависимости от расстояния между ними

вится больше $U(r)$. Разумеется, колебания более подвижных частей молекул влияют на колебания жестких частей. Этим объясняется существование нескольких смектических модификаций, которые отличаются одна от другой расположением молекул в слоях. Силы межмолекулярного взаимодействия можно оценить по температуре перехода вещества из твердой фазы в жидкокристаллическую: чем выше эта температура, тем более устойчиво вещество к тепловым колебаниям, тем сильнее силы взаимного притяжения молекул.

Изучение влияния формы молекулы и силы ее электромагнитных связей на термическую устойчивость жидкокристаллических веществ позволило сделать общий вывод, что наличие в молекуле сильно поляризующихся бензольных колец, атомов или атомных группировок, а также групп с постоянными диполями предпо-

ределяет потенциальную возможность соединения находиться в жидкокристаллическом состоянии.

Другими словами, тепловая устойчивость жидкого кристалла будет высокой и температурная область его существования достаточно широкой, если полярные группы имеются на концах или в центре молекулы. Область существования жидкого кристалла сужается, если эти атомные группировки имеются в боковых ответвлениях и ведут к значительному уширению молекулы.

Однако следует заметить, что и это правило не является достаточно общим. Рассмотрим структурные требования, необходимые для образования нематических жидких кристаллов.

Известно, что одно и то же вещество может образовывать нематическую и смектическую мезофазы, следовательно, молекулярная структура «устраивает» обе мезофазы. Очевидно, при переходе в нематическое состояние тепловые колебания молекул становятся так велики, что силы межмолекулярного взаимодействия не в состоянии удержать их в слоях.

Часто нематическая фаза образуется сразу после плавления из твердого кристалла. В этом случае решетка твердого кристалла не является слоистой, она должна быть «чешуйчатой», т. е. молекулы в элементарной кристаллической ячейке сдвинуты одна относительно другой в направлении длинных осей. Поэтому при плавлении твердого кристалла молекулы приобретают свободу движения именно в этом направлении.

Холестерические жидкие кристаллы имеют существенно другое строение молекул. Жидкие кристаллы, получаемые на основе природного холестерина, содержащегося в тканях животных, состоят из широких и плоских молекул. Эти молекулы разделяются на «правые» и «левые». Они содержат, как правило, несколько асимметрично расположенных атомов углерода, перпендикулярных плоскости молекулы. Из-за этого, а также из-за наличия дипольного взаимодействия длинные оси молекул располагаются не только параллельно одна другой, а поворачиваются на некоторый угол. Этот угол очень мал, поэтому шаг винтовой линии может быть очень велик и сравним с длиной световой волны. Как раз такая протяженность спиральной структуры обуславливает все основные свойства холестерических жидких кристаллов.

4. Тепловые свойства жидких кристаллов

Напомним, что вещество находится в жидкокристаллической фазе в определенных температурных границах. Этот температурный интервал называется областью существования жидкого кристалла. У одних веществ эта область может быть довольно большой, у других — малой. Так, *n*-пропил-*p*-азоксициннамат находится в жидкокристаллическом состоянии между 123° и 243°, т. е. область существования жидкого кристалла равно 120°. Известны и такие вещества, для которых область существования жидкого кристалла составляет всего несколько градусов. Так, у метилбензаль-*p*-амино-бензол-*p*-оксибензоата область существования равна 3° (от 174 до 177°).

Как отмечалось выше, температура фазового перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость, или, как ее еще называют, температура просветления, t_n , может служить характеристикой термической устойчивости мезофазы. Чем выше t_n , тем большая тепловая энергия требуется для преодоления сил межмолекулярного притяжения. Но величина этой тепловой энергии в несколько десятков раз меньше энергии, затрачиваемой на переход твердого тела в жидкость. К жидкому кристаллу достаточно подвести совсем незначительное количество тепловой энергии, чтобы разрушить молекулярный порядок, и привести молекулы в хаотическое движение, свойственное молекулам обычной жидкости.

Поэтому температуры просветления жидкокристаллических веществ чрезвычайно чувствительны к изменению молекулярного строения жидкого кристалла. Это можно показать на примере небольшого изменения строения молекулы жидкого кристалла в гомологических рядах. Если к концам молекулы присоединяется четное или нечетное число групп CN_2 , то наблюдается скачкообразное уменьшение или увеличение температуры просветления жидкого кристалла при переходе от одного гомолога ряда к другому. Это объясняется тем, что при добавлении к концам молекулы четного числа углеродных атомов они располагаются параллельно длинной оси молекул, не меняя конфигурацию молекул и не мешая их плотной упаковке. При добавлении же

нечетного числа углеродных атомов они располагаются под углом приблизительно 70° к оси молекул, что ослабляет межмолекулярные связи внутри жидкого кристалла и температура просветления (t_n) понижается.

Долгое время практическое использование жидких кристаллов тормозилось тем, что были известны лишь вещества, образующие жидкие кристаллы при температурах, значительно превышающих комнатную. В настоящее время эти трудности преодолены. Известно большое число соединений, находящихся в жидкокристаллическом состоянии при температурах, близких к комнатной, и обладающих широкой температурной областью существования мезофазы, что требуется для работы обычной электронной аппаратуры. Синтезированы жидкие кристаллы, образующие нематическую фазу в интервале температур от -60 до $+60^\circ$.

Кроме синтеза новых жидкокристаллических соединений, для расширения температурной области и сдвига ее в ту или иную сторону используется метод получения многокомпонентных систем. Так, смешивая п-метоксибензилиден-бутиланилин с п-этоксibenзилиден-бутиланилином и изменяя процентное соотношение компонентов, можно получать образцы с различной областью существования жидкокристаллической фазы.

Переход жидкого кристалла в изотропную жидкость, так же как и переход твердого кристалла в жидкий, сопровождается скрытой теплотой превращения. Например, для п-азоксианизола удельная теплота плавления твердого кристалла в нематический жидкий кристалл равна 29570 Дж/моль, а удельная теплота плавления нематического жидкого кристалла в изотропную жидкость — 574 Дж/моль. Как видим, последняя весьма мала, что и понятно, поскольку при переходе в изотропный расплав разрушается лишь дальний ориентационный порядок в расположении молекул, обусловленный слабыми дисперсионными силами.

Важной характеристикой жидкого кристалла является термодинамический параметр — степень молекулярного ориентационного порядка S

$$S = 1 - \frac{2}{3} \sin^2 \alpha.$$

Здесь α — средний угол, образованный длинными молекулярными осями с направлением их преимуществен-

ной ориентации. Для случая идеального порядка $S = 1$. В случае хаотичного распределения молекул, как в изотропной жидкости, $S = 0$. Для жидкого кристалла S имеет промежуточную величину, изменяющуюся от значений $S = 0,8$ вблизи перехода в твердый кристалл до 0,4 около перехода в изотропную жидкость. В точке перехода S скачком уменьшается до нуля (рис. 11). Из этого следует, что переход в изотропную жидкость является фазовым переходом первого рода.

Говоря о фазовых превращениях в веществах, образующих жидкие кристаллы, необходимо отметить, что не все жидкие кристаллы стабильны в определенной температурной области.

Если жидкие кристаллы появляются при охлаждении и при нагревании вещества, то жидкокристаллическая фаза в этом случае называется энантиотропной. Фазовые превращения происходят по схеме

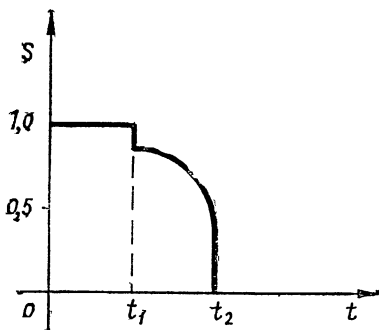


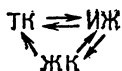
Рис. 11. Степень ориентационного порядка S и ее изменение с температурой. t_1 — температура плавления твердого кристалла в жидкий; t_2 — температура просветления, т. е. перехода жидкого кристалла в обычную жидкость.



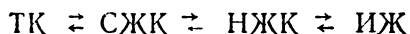
Здесь ТК обозначает твердокристаллическую фазу, ЖК — жидкокристаллическую, ИЖ — изотропножидкую. Стрелки показывают, что жидкокристаллическая фаза появляется в процессе и нагревания и охлаждения вещества. Примером подобных веществ могут служить параазоксианизол, анисалдазин, п-метоксибензильденбутиланилин, холестерилциннамат и многие другие.

Известны и другие вещества, у которых жидкие кристаллы появляются лишь при переохлаждении. В

этом случае жидкокристаллическая фаза называется монокристаллической по отношению к твердому состоянию. Фазовые превращения происходят по схеме



При нагревании твердое кристаллическое вещество сразу переходит в обычную изотропную жидкость, при охлаждении же вещества изотропная жидкость может или сразу закристаллизоваться, или перейти сначала в жидкокристаллическое состояние, а затем при дальнейшем охлаждении мезофазы закристаллизоваться. Стрелка, направленная от ЖК к ИЖ, показывает, что при нагревании жидкий кристалл переходит в жидкость. Следовательно, переход от твердого состояния к жидкому возможен как в одну, так и в другую сторону. Переход жидкость — жидкий кристалл также обратим, а вот переход жидкий кристалл — твердый кристалл возможен только от жидкого кристалла к твердому. Такие фазовые переходы называются монокристаллическими, т. е. однопереходными. Примером монокристаллического вещества может служить холестериллацетат. Твердые кристаллы холестериллацетата при 114° плавятся сразу в изотропную жидкость. Если изотропный кристалл охлаждать очень медленно, то сразу могут начать расти твердые кристаллы. В случае же переохлаждения (образец быстро охлаждается) при температуре около 90° препарат переходит в жидкокристаллическую фазу. При нагревании жидкие кристаллы снова при 114° плавятся в изотропную жидкость. Некоторые вещества обладают несколькими жидкокристаллическими фазами. Так, п-ноноксibenзальтолудин в области температур 70—73° дает жидкие кристаллы смектического типа, а в области 73—76° — жидкие кристаллы нематического типа. Фазовые превращения проходят по схеме



Здесь СЖК означает смектический жидкий кристалл, НЖК — нематический жидкий кристалл.

В последнее время постоянно появляются сведения о веществах с еще большим количеством жидкокристал-

лических фаз. Например, терефталбис-(4-н-бутиланилин) имеет три полиморфные смектические фазы (А, В, С) и одну нематическую. Интересно отметить среди тепловых свойств еще одно, сближающее жидкие кристаллы с твердыми, — анизотропию теплопроводности. Оказывается, жидкие кристаллы по-разному проводят тепло, если тепловой поток распространяется вдоль или поперек молекул ориентированного жидкого кристалла. Например, для нематического жидкого кристалла п-метоксибензилиденбутиланилина, который существует при комнатных температурах, коэффициент теплопроводности измеренный, когда тепловой поток распространяется вдоль длинных осей молекул, оказался равным $5 \cdot 10^{-4}$ кал/см · сек · град, а когда тепловой поток распространяется перпендикулярно длинным осям молекул — $3 \cdot 10^{-4}$ кал/см · сек · град.

5. Оптические свойства

Вернемся к рис. 1, который показывает, что жидкий кристалл, как и твердый, виден ярко светящимся в поляризованном свете между скрещенными поляроидами. Это обусловлено анизотропией оптических свойств, приводящей к двойному лучепреломлению. Для многих практических приложений важно, чтобы главное двулучепреломление кристалла Δn было как можно больше. В этом отношении лишь немногие вещества могут соперничать с жидкими кристаллами. Например, сильно двоякопреломляющие твердые кристаллы кальцита имеют величину $\Delta n = 0,17$, у жидких же кристаллов величина $\Delta n = 0,3$ и более. Приведем для сравнения нематический жидкий кристалл этоксибензилиден-4-аминобензонитрил. Он имеет следующие показатели преломления: для обыкновенного луча $n_o = 1,47$, для необыкновенного — $n_e = 1,86$. Легко видеть, что величина двупреломления этого кристалла $\Delta n = n_e - n_o$ равна 0,39. Двумя показателями преломления вещество обладает только в кристаллическом и жидкокристаллическом состоянии. Если жидкий кристалл нагреть, то при его переходе в изотропно жидкое состояние это свойство исчезает, и у вещества остается один показатель преломления,

Тонкие слои жидких кристаллов в поляризованном свете выглядят ярко окрашенными вследствие интерференции. Это происходит потому, что плоские волны, проходящие через поляризатор, в слое жидкого кристалла распадаются на две группы волн с разными скоростями колеблющихся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Цвет и интенсивность окраски кристалла будут определяться соответственно длиной и амплитудой волны света, прошедшего через кристалл.

Многие жидкие кристаллы плеохроичны. Неодинаковое поглощение света различной длины волны приводит к тому, что жидкие кристаллы при пропускании через них белого света кажутся окрашенными. Легко понять и проверить на опыте, что окраска жидкокристаллического слоя, т. е. относительная доля поглощенных слоем монохроматических лучей разной частоты колебаний, должна зависеть от толщины слоя жидкого кристалла. Очевидно, что очень тонкие слои не будут казаться окрашенными, так как в этом случае даже при больших различиях в величине поглощения для волн разных частот спектра общая доля поглощения света будет ничтожно мала по сравнению с долей пропущенного. По мере увеличения толщины слоя различие в поглощении для лучей разной длины волны будет увеличиваться, окраска жидкого кристалла будет становиться гуще и смещаться по спектру в сторону менее поглощающихся длин волн.

Для жидких кристаллов, кроме этого, большое значение имеет так называемое двойное поглощение света. Двойным поглощением света называется способность жидких кристаллов поглощать разное количество света для волн одной частоты, идущих в одном направлении, но колеблющихся в перпендикулярных плоскостях. Иначе говоря, поглощение определяется не направлением распространения света, а углом наклона плоскости, в которой колеблется световая волна относительно оптической оси жидкого кристалла. В частности, в жидких кристаллах, состоящих из длинных молекул, представляющих собой линейные вибраторы, свет в наибольшей степени поглощается, когда линейный вибратор расположен в плоскости колебаний перпендикулярно направлению светового луча, и в наименьшей степени, когда он перпендикулярен плоскости колебаний.

Так, кристалл п-азоксианизола в случае, когда коле-

бания световой волны параллельны длинным осям молекул, окрашивается в ярко-желтый цвет. Если же колебания перпендикулярны длинным осям, кристалл оказывается бесцветным.

Жидкие кристаллы сильно рассеивают свет. Слой толщиной в несколько миллиметров уже совершенно непрозрачен. Значительное рассеяние света наблюдается и в более тонких ориентированных пленках жидкого кристалла. Это связано, по-видимому, с заметными тепловыми колебаниями больших групп молекул, что приводит к возникновению множества незначительных градиентов показателя преломления, на которых и рассеиваются световые волны. Интенсивность рассеянных лучей уменьшается с увеличением угла между падающим и рассеянным лучами.

Во всех жидких кристаллах холестерического типа и в их смесях с другими жидкими кристаллами благодаря их специфической спиральной структуре наблюдается вращение плоскости поляризации света. Удельное вращение плоскости поляризации ρ (угол вращения, проходящий на 1 мм толщины слоя вещества) в жидких кристаллах необычайно велико. Если, например, для кристалла кварца ρ в среднем равно $15,5^\circ/\text{мм}$, то в жидких кристаллах эта величина достигает колоссальной цифры — $60\,000 \div 70\,000^\circ/\text{мм}$. Кроме того, угол поворота зависит от длины волны падающего света. Это явление носит название дисперсии вращения плоскости поляризации. При определенном значении длины волны, так называемой длины волны инверсии, λ_0 , знак вращения меняется на обратный, и жидкий кристалл начинает вращать плоскость поляризации в противоположную сторону. В области λ_0 жидкий кристалл сильно рассеивает падающий свет с этой длиной волны и кажется ярко окрашенным. Напомним, что цвет холестерического слоя зависит также от угла наблюдения. В основе этого явления лежит необычная винтовая слоистая структура.

Как уже отмечалось, шаг холестерической спирали достаточно велик и сравним с длиной световой волны. При освещении белым светом такой структуры максимально отразятся те лучи, длина волны которых равна шагу спирали P . Так как при отражении этих лучей от различных плоскостей возникает разность фаз, равная половине длины волны, и при суммировании амплитуды их складываются (для $P = n\lambda$), будет соблюдаться

закон интерференции. Однако оптический путь луча света будет зависеть не только от шага спирали P , но и от угла падения φ , и от показателя преломления холестерического кристалла n . Самый короткий путь луч будет иметь при перпендикулярном падении на плоскость холестерической структуры ($\varphi = 90^\circ$). В этом случае будут интерферировать наиболее короткие волны. При уменьшении угла падения за счет поворота слоя оптический путь луча будет увеличиваться по закону $P \cdot \sin \varphi$ и, следовательно, будут интерферировать более длинные волны. Поэтому, наблюдая слой под прямым углом, мы видим голубую окраску, а с уменьшением угла наблюдения окраска будет переходить последовательно в зеленую, желтую, оранжевую, красную.

6. Электрические свойства

Жидкие кристаллы являются диэлектриками, их среднее удельное сопротивление ρ колеблется в пределах 10^8 — 10^{12} Ом/см. Величина диэлектрической проницаемости ϵ жидких кристаллов определяется величиной и направлением дипольного момента молекул. Величина ϵ не только различна для разных жидкокристаллических веществ, но, что особенно важно, она неодинакова по различным направлениям в одном и том же жидком кристалле (диэлектрическая анизотропия). В общем случае имеются два главных направления; по одному из них диэлектрическая постоянная имеет наибольшую величину, по другому — наименьшую. Для жидких кристаллов, как правило, эти направления совпадают с длинными осями молекул или перпендикулярны им. Диэлектрическая проницаемость, измеренная вдоль осей молекул, обозначается ϵ_{\parallel} , поперек осей ϵ_{\perp} . Величины ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} зависят от структуры молекул, образующих жидкий кристалл. Если молекулы жидкого кристалла будут иметь максимальный электрический заряд на концах, то наибольшую величину будет иметь ϵ_{\parallel} , наименьшую — ϵ_{\perp} . Если максимальный электрический заряд будет располагаться близко к середине молекул, то будем иметь обратную картину.

По электрическим свойствам все жидкие кристаллы делятся на две основные группы. К первой группе отно-

сятся жидкие кристаллы с положительной диэлектрической анизотропией, у которых $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$, ко второй — с отрицательной диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$. Понятия диэлектрической проницаемости и диэлектрической анизотропии очень важны для жидких кристаллов, поскольку эти величины характеризуют взаимодействие жидких кристаллов с электрическими полями.

Жидкий монокристалл в электрическом поле ориентируется так, чтобы направление максимальной диэлектрической проницаемости в нем совпадало с вектором напряженности электрического поля E .

Электропроводность жидких кристаллов также анизотропна. Если ток течет вдоль длинных молекулярных осей жидкого нематического кристалла, то сопротивление движению электрических зарядов будет наименьшим, и, следовательно, проводимость σ наибольшей. Если же поток зарядов направить перпендикулярно длинным осям молекул, то зарядам и ионам будет труднее пробираться от электрода к электроду через жидкий кристалл и проводимость вещества в этом направлении будет наименьшей. Для нематических жидких кристаллов проводимость вдоль длинных осей молекул σ_{\parallel} будет всегда больше проводимости поперек длинных осей молекул σ_{\perp} , т. е. анизотропия проводимости для нематических жидких кристаллов (разность $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} > 0$) есть всегда величина положительная.

В слоистых смектических жидких кристаллах ионам легче двигаться вдоль слоев, т. е. перпендикулярно длинным осям молекул, и труднее — поперек слоев, т. е. вдоль длинных осей молекул. Таким образом, смектические кристаллы обладают отрицательной анизотропией электропроводности ($\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} < 0$).

Для нематического жидкого кристалла (МББА) проводимость вдоль длинных осей молекул $\sigma_{\parallel} = 1,05 \cdot 10^{-10}$ Ом/см, а поперек $\sigma_{\perp} = 0,80 \cdot 10^{-10}$ Ом/см.

Это ведет к тому, что в слое жидкого кристалла, помещенном в достаточно сильное электрическое поле, молекулы МББА ориентируются длинными осями вдоль силовых линий электрического поля, так как ионам легче двигаться вдоль молекул и они вследствие сил вязкостного трения поворачивают молекулы вдоль своего движения. Помогает этому и течение самого вещества в направлении поля. И это несмотря на то, что МББА

вследствие отрицательного значения $\Delta\epsilon$ должно длинными молекулярными осями располагаться поперек силовых линий электрического поля.

7. Магнитные свойства

Жидкие кристаллы являются диамагнитными материалами, как и большинство органических соединений. Магнитная проницаемость μ и магнитная

восприимчивость $\chi = \frac{1}{\mu}$ также оказываются у жидких кристаллов свойствами анизотропными.

Все жидкие кристаллы имеют наибольшую величину магнитной восприимчивости вдоль длинной оси молекулы и наименьшую поперек этой оси, поэтому молекулы жидкокристаллического вещества в магнитном поле всегда ориентируются вдоль его силовых линий. Это явление очень важно, так как иметь жидкий кристалл в ориентированном состоянии необходимо, например, для изучения его физико-химических свойств и для различных практических задач. Ориентированные образцы жидкого кристалла, или жидкие монокристаллы, получают уже в слабых магнитных полях порядка 10 кГс, что особенно удобно для экспериментаторов.

Спрашивается, почему же довольно слабые магнитные поля могут ориентировать жидкий кристалл? Известно, что энергия взаимодействия магнитного поля с отдельной молекулой очень мала: при 10 кГс она будет составлять около $5 \cdot 10^{21}$ эрга, что в 10^6 раз меньше энергии теплового движения молекул. Казалось бы, молекулы жидкого кристалла не должны чувствовать влияния магнитного поля, так же как молекулы жидкостей и газов. Но в жидких кристаллах все происходит иначе. Строение их таково, что в них всегда существуют комплексы, содержащие больше чем миллион параллельных друг другу молекул. Магнитные свойства молекул такого комплекса суммируются, а энергия взаимодействия магнитного поля с суммарным магнитным моментом комплекса молекул значительно превышает энергию их хаотического теплового движения. Это и позволяет применять магнитные поля для ориентации жидких кристаллов, т. е. для получения ориентированных жидких монокристаллов.

8. Жидкие монокристаллы

Конечно, можно привыкнуть к звучанию необычного сочетания слов «жидкие кристаллы». Но вот слова «жидкие монокристаллы». Есть ли в них какой-либо здравый смысл? Ведь известно, что самым характерным свойством твердого кристалла является его огранка. Крупные монокристаллы поражают своей удивительно правильной геометрической формой. О какой же монокристалличности может идти речь, когда имеется в виду жидкий кристалл? Оказывается, этот термин можно применять, когда речь идет о тонких (десятые или сотые доли миллиметра) слоях жидкого кристалла, заключенных между плоскими твердыми поверхностями (стекла, кварца или пластмассы). Хорошо ориентированный слой жидкого кристалла аналогичен по своим свойствам пластинке, вырезанной из монокристалла. Поэтому такой слой с полным основанием можно называть монокристаллическим.

Если твердый кристалл или тонкую монокристаллическую пленку выращивают, используя тщательно отработанную и достаточно сложную технологию, то жидкую монокристаллическую пленку делают довольно просто. Для этого используется способность жидкого кристалла ориентироваться при соприкосновении с твердой поверхностью. Молекулы жидкого кристалла как бы очерчивают микрорельеф поверхности, следуя за всеми его неровностями и изгибами.

В общем случае молекулы могут располагаться либо параллельно, либо перпендикулярно плоскости твердой поверхности — подложки. С энергетической точки зрения характер ориентации определяется различием в свободной поверхностной энергии подложки σ и жидкого кристалла $\sigma_{жк}$.

Разность $\Delta\sigma = \sigma_{жк} - \sigma_{\text{п}}$ является мерой свободной энергии, определяющей вероятность возникновения в жидком кристалле молекулярной ориентации либо параллельной, либо перпендикулярной поверхности подложки. Экспериментально установлено, что когда поверхностное натяжение подложки относительно мало, межмолекулярные силы внутри жидкого кристалла преобладают над силами, действующими на поверхности раздела. Жидкость не смачивает твердую подложку, и

удлиненные молекулы жидкого кристалла ориентируются перпендикулярно к поверхности, при этом их межмолекулярные взаимодействия максимальны. Если поверхностное натяжение подложки больше, чем натяжение жидкого кристалла, силы сцепления с поверхностью раздела оказываются преобладающими, а поверхностная энергия — максимальной. Жидкость смачивает твердую поверхность, и удлиненные молекулы располагаются в плоскости подложки. Ясно, что наиболее стабильную и правильную ориентацию будут иметь те жидкие кристаллы, для которых каким-либо путем будет получена большая величина $\Delta\sigma$ для соответствующей комбинации жидкого кристалла с подложкой. Однако даже и расположенные параллельно подложке, в разных участках слоя молекулы могут быть ориентированы по разным направлениям, образуя подобие поликристалла. Чтобы ориентировать молекулы во всех областях параллельно друг другу и создать монокристаллический слой с планарной ориентацией, надо задать одномерную направленную неоднородность поверхности подложки, что достигается, например, полировкой подложки в одном определенном направлении. В этом случае на ее поверхности образуются микроцарапины в направлении полировки. Из теории упругости жидких кристаллов следует, что свободная упругая энергия жидкого кристалла будет минимальна, когда локальное направление ориентации длинных молекулярных осей однородно, т. е. не скошено, не изогнуто, не закручено. Это требование в случае неоднородного рельефа поверхности выполняется, если длинные оси молекул будут располагаться в плоскости слоя параллельно микроцарапинам. Другое расположение молекул будет приводить к искривлению направления ориентации молекул и, следовательно, к увеличению свободной энергии жидкого кристалла. Поэтому в жидком кристалле, расположенном между двумя подложками, чаще всего происходит однородная ориентация. Планарные слои можно получить также, напыляя на подложку под косым углом атомы какого-либо металла. В этом случае на подложке создаются микрон неоднородности, идущие в направлении напыления и задающие направление преимущественной ориентации молекул жидкого кристалла.

Для получения жидкокристаллического слоя с ориентацией молекул, перпендикулярной (нормальной) по-

верхности подложки, ее обрабатывают кислотами либо покрывают тонким слоем вещества, уменьшающего свободную энергию (лецитин, ксиланы и др.). Заметим, что жидкие кристаллы с положительной диэлектрической анизотропией часто спонтанно образуют нормальные слои.

Кроме планарных и нормальных жидкокристаллических пленок, можно получить однородно закрученные слои (твист-структуры). Для этого жидкий кристалл помещается между подложками, обработанными полировкой, так же как для получения планарной ориентации, но расположенными не параллельно, а перпендикулярно друг другу. В этом случае внутри слоя будет происходить постепенный поворот молекул на угол 90° . Такой слой имеет структуру, аналогичную холестерической, и обладает оптической активностью. Поляризованный свет поворачивает плоскость поляризации на 90° .

Планарные, нормальные и твист-структуры можно получить лишь в случае достаточно тонких жидкокристаллических слоев (тоньше 100 мкм). Это обусловлено тем, что с увеличением расстояния от поверхности подложки ее влияние на молекулы сильно убывает и перестает оказывать ориентирующее действие на жидкий кристалл. Однако для практических целей это ограничение несущественно, так как обычно требуются слои толщиной от 5 до 20 мкм.

9. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах

Жидкие кристаллы легко изменяют структуру под воздействием различных внешних факторов, в том числе и при воздействии электрических полей. Это, в свою очередь, приводит к изменению макроскопических оптических свойств жидкого кристалла и появлению исключительно интересных электрооптических эффектов, присущих только мезоморфному состоянию вещества. Именно эти эффекты наиболее широко используются в новой технике. Наблюдаются они обыч-

но в тонких (5—20 мкм) слоях жидкого кристалла, расположенных между двумя стеклами с прозрачными токопроводящими покрытиями из двуокиси олова SnO_2 или индия In_2O_3 (рис. 12). Характер влияния электрического поля зависит от многих причин, но в основном от знака и величины диэлектрической анизотропии.

а) ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА НЕМАТИКИ С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Рассмотрим три случая ориентации жидкокристаллического слоя — нормальную, планарную и закрученную.

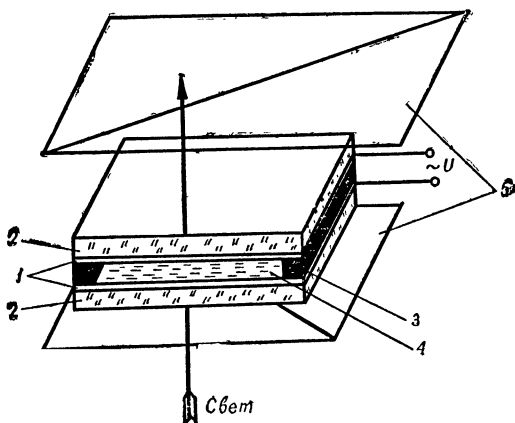


Рис. 12. Ячейка для исследования электрооптических эффектов в электрических полях:

1 — прозрачный токопроводящий слой SnO_2 ; 2 — стекла; 3 — жесткие прокладки; 4 — жидкий кристалл; 5 — поляризаторы

При наблюдении нормального слоя (рис. 13, а) между скрещенными поляризаторами он будет находиться в состоянии погасания (темное поле зрения) при любых углах поворота предметного столика микроскопа. Это происходит потому, что длинные молекулярные оси $\vec{\mu}$, следовательно, оптическая ось всего слоя жидкого кристалла расположены нормально к слою и параллельно лучу зрения. Электрическое поле ориентирует жидкий

кристалл с положительной диэлектрической анизотропией точно так же, и, следовательно, слой жидкого кристалла будет по-прежнему погашен.

Действие электрического поля на планарный слой (рис. 13, б), находящийся между скрещенными поляроидами в положении погасания, также не приводит к просветлению поля зрения.

Электрическое поле стремится ориентировать длинные оси молекул вдоль силовых линий. Но такое положение молекулы либо будет совпадать с плоскостью колебания света, либо будет ей перпендикулярно. В этом случае темнота сохранится и действие поля визуально не будет заметно. Если же поворот происходит в какой-либо другой плоскости, то наблюдаются просветление поля зрения и различные интерференционные картины. Наиболее яркой интерференционной окраска будет в том случае, если планарную структуру расположить под углом 45° между скрещенными поляроидами и затем электрическим полем изменить ориентацию молекул. Происходит удивительно красивая смена интерференционных окрасок жидкого кристалла, обусловленная его деформацией и изменением величины двойного лучепреломления Δn . Определенному напряжению V , а следовательно, определенному углу поворота оптической оси кристалла α соответствует своя интерференционная окраска.

При изменении напряжения может наблюдаться несколько интерференционных порядков. Когда напряже-

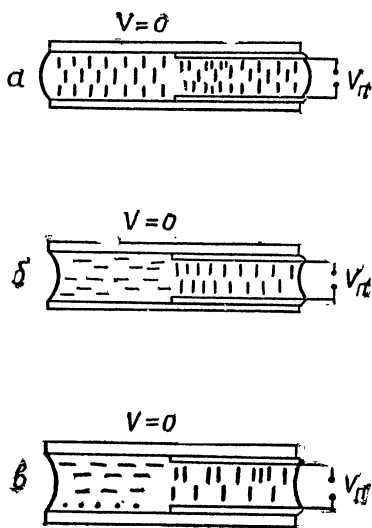


Рис. 13. Влияние электрического поля на слой жидкого кристалла с нормальной (а), планарной (б) и твист (в) ориентацией

ние достигает некоторого порогового значения V_{π} , все молекулы повернутся по полю и жидкий кристалл будет полностью погашен. Поле зрения микроскопа станет темным. Величина порогового напряжения для перехода планарной структуры в нормальную равна

$$V_{\pi} = \pi \sqrt{\frac{(k_{11} + k_{22} - 2k_{33})}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}.$$

Как видим, она зависит от упругих коэффициентов жидкого кристалла k_{11} , k_{22} , k_{33} и величины диэлектрической анизотропии $\Delta \epsilon$.

Перейдем к описанию твист-структуры (рис. 13, в). Между скрещенными поляроидами она выглядит светлой, так как свет, выйдя из первого поляризатора плоско-поляризованным, поворачивается на 90° и свободно проходит через второй поляризатор. При пороговом напряжении V_{π} наблюдается переход твист-структуры в структуру с нормальной ориентацией молекул

$$V_{\pi} = 2 \sqrt{\frac{\pi}{8} \left[k_{11} \frac{\pi^2}{4} + (k_{33} - 2k_{22}) \varphi_0 \right]}.$$

Здесь $\varphi_0 = 90^\circ$. Это угол закручивания структуры. При значениях $E_0 \leq E \leq E_{\pi}$ наблюдается смена интерференционных цветов. Следует отметить, что в этом случае электрическое поле не раскручивает верхний и нижний слой жидкого кристалла, закрученные подложкой, а поворачивает молекулы по полю. Слой жидкого кристалла под действием электрического поля сразу теряет оптическую активность и переходит в обычную нематическую мезофазу.

Между параллельными николями твист-структура погашена. Однако даже очень слабые электрические напряжения в 0,1—0,2 В легко нарушают закрученную ориентацию молекул и жидкий кристалл становится светлым. Дальнейшее увеличение напряжения ведет к смене интерференционной окраски жидкого кристалла. Аналогичные явления в слое жидкого кристалла будут наблюдаться при деформации его магнитным полем или механическими силами. Поэтому в более широком смысле слова эти эффекты можно назвать полевыми эффектами, понимая под этим возникновение двупреломления в жидком кристалле под действием какого-либо силового поля,

б) ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА НЕМАТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Поведение жидких кристаллов нематического типа с отрицательной диэлектрической анизотропией в электрическом поле более сложно. В электрическом поле на ориентацию молекул в слое жидкого кристалла начинают действовать две силы: ориентационная сила электрического поля, стремящаяся расположить молекулы жидкого кристалла перпендикулярно силовым линиям, и сила трения течения, возникшая в результате движения ионов от электрода к электроду и стремящаяся расположить длинные оси молекул по направлению течения, вдоль силовых линий поля. Величина этих сил определяется величиной анизотропии $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$. Третьей силой остается ориентирующая сила подложки. Сложное взаимодействие сил приводит к появлению в жидких кристаллах целого ряда совершенно необычных эффектов, не наблюдавшихся ранее ни в каких других веществах. При слабых напряжениях $V = 3-4$ В преобладают ориентационные силы электрического поля (слабое взаимодействие). В интервале напряжений $4-10$ В наблюдается равновесное действие сил поля и вязкостного трения течения (среднее взаимодействие). При более высоких напряжениях $V > 10$ В равновесие сил нарушается, и неравновесное действие сил приводит к сложным ориентационным явлениям (сильное взаимодействие).

Рассмотрим эти явления на примере планарной нематической структуры. В планарной структуре молекулы ориентированы перпендикулярно полю, поэтому ориентационные силы электрического поля не производят какого-либо заметного изменения в структуре жидкого кристалла. Ориентация движением ионов при $V \leq 3$ В мала, но она может вызывать незначительное отклонение молекул, сопровождающееся сменой интерференционных цветов. Действие сил вязкостного трения в результате движения ионов при $V > 3$ В стремится ориентировать длинные молекулярные оси по направлению течения зарядов. Этому препятствует сила ориентационного действия подложки и ориентационная сила электрического поля. В результате между электродами воз-

никает вихревое движение вещества. Эти вихри лежат в плоскости слоя параллельно друг другу. Таким образом возникает как бы периодическое изменение молекулярной ориентации в слое. А так как с изменением ориентации молекул изменяется и показатель преломления слоя жидкого кристалла, то получается, что слой жидкого кристалла разбивается на светлые и темные полосы — домены (рис. 14). Ширина полос d определяется диаметром круговых траекторий, а на границе этих полос вследствие различной ориентации молекул наблюдается постепенное уменьшение или увеличение показателя преломления кристалла по толщине слоя. Свет, проходя через жидкий кристалл, непрерывно отклоняется в сторону большего показателя преломления, и световые лучи искривляются. Линии схождения лучей будут наблюдаться в виде светлых полос. Слой жидкого кристалла ведет себя как большое число расположенных рядом цилиндрических линз, позволяя наблюдать доменную структуру. Существенно отметить, что домены перпендикулярны первоначальной молекулярной ориентации в слое (по «ОХ», см. рис. 14). В интервале напряжений 8—12 В вид доменной структуры сохраняется. Выше

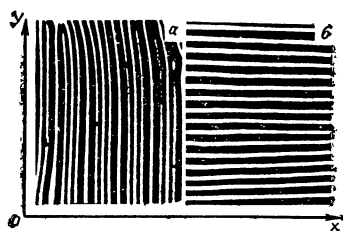


Рис. 14. Домены в тонких слоях жидкого кристалла. ОХ — направление первоначальной молекулярной ориентации

12 В домены приходят в движение, интенсивность которого увеличивается с ростом напряжения, и при 15—17 В полностью разрушаются. Поверхность жидкого кристалла становится молочно-белой, сильно рассеивает свет. Это явление получило название динамического рассеяния света. Размер рассеивающих частиц больше длины волны видимого света,

поэтому поверхность кристалла не имеет цветных оттенков и рассеивает до 95% падающего света. С ростом напряжения размер рассеивающих центров в жидком кристалле убывает.

Почему же происходит рассеяние света в однородном жидком кристалле? Показатель преломления движущихся и колеблющихся частичек жидкого кристалла в

слое будет зависеть от того, под каким углом частичка расположена к падающему на нее лучу света. Если частичка в данный момент расположится своими длинными молекулярными осями параллельно падающему лучу света, то ее показатель преломления равен приблизительно $n_e = 1,8$, а если перпендикулярно, то $n_o = 1,5$. При промежуточных углах ориентации частиц относительно падающего луча света их показатель преломления изменяется от 1,8 до 1,5. Находящийся в хаотическом движении или колебании слой жидкого кристалла можно сравнить со слоем жидкости, наполненной частицами размером в несколько микрон с различными показателями преломления. Как известно, лучи света, переходя из среды с одним показателем преломления в среду с другим показателем преломления, на границе испытывают преломление и отражение. Учитывая малый размер частиц, можно считать, что весь слой жидкого кристалла состоит сплошь из рассеивающих границ. Этим обуславливается сильное рассеяние света. Разбиение жидкого слоя кристалла на части и возникновение рассеивающих свет границ происходят в результате движения потока ионов от одного электрода к другому. Необходимым условием возникновения эффекта динамического рассеяния является повышенная проводимость вещества.

Эффект динамического рассеяния наблюдается в жидких кристаллах с отрицательной анизотропией ($\Delta\epsilon < 0$), как правило, при удельных сопротивлениях вещества 10^{10} Ом/см. Изменяя удельное сопротивление слоя жидкого кристалла от 10^{10} до 10^7 Ом/см введением примесей, можно увеличивать или уменьшать влияние ориентационной силы течения электрических зарядов на молекулы жидкокристаллического слоя. Ориентирующая сила подложки зависит от расстояния между подложками. Действие ориентирующих сил подложки тем сильнее, чем тоньше слой жидкого кристалла. В тонких слоях h ($h = 10-12$ мкм) жидкого кристалла с повышенным сопротивлением $S = 10^{10}$ Ом/см ориентирующее действие силы тока меньше, чем силы ориентирующего действия подложки и электрического поля. При этих условиях электрическое поле не вызывает эффекта динамического рассеяния света. Возникает другой электрооптический эффект: электрическое поле пороговой величины образует в слое жидкого кристалла домен-

ную структуру, но в отличие от ранее описанных эти домены ориентированы параллельно первоначальной молекулярной ориентации в слое (по ОХ, см. рис. 14). Дальнейший рост электрического напряжения не ведет к разрушению доменов, а изменяет их ширину d , уменьшая ее. Появление доменной картины и ее перестройка сопровождаются потерями электрической энергии, поэтому при увеличении и последующем уменьшении приложенного электрического поля в образце наблюдается электрический гистерезис.

Влияние электрического поля на нормальный слой жидкого кристалла с отрицательной $\Delta\epsilon$ во многом аналогично действию его на планарные слои. В нормальном слое направление действия ориентирующих сил подложки совпадает с направлением действия на ориентацию молекул электрического тока. Единственной силой, стремящейся расположить длинные оси молекулы параллельно подложке, является ориентирующая сила электрического поля, действующая на суммарный дипольный момент молекул. Поэтому пороговое электрическое напряжение $V_{\text{п}}$, необходимое для возникновения доменов, в нормальном слое приблизительно в 2 раза выше, чем в планарном. На начальном этапе действия электрического поля ($V < V_{\text{п}}$) происходит наклон оптической оси пленки, что в скрещенных николях сопровождается сменой интерференционных окрасок слоя. Затем когда угол наклона оптической оси достигает приблизительно 25° , образуются домены. Дальнейший рост напряжения ($V > V_{\text{п}}$) ведет к разрушению доменов и возникновению динамического рассеяния. Аналогичным образом действует, электрическое поле на закрученную структуру, образованную жидким кристаллом с отрицательной $\Delta\epsilon$, с той лишь разницей, что ориентирующее действие сил поверхности подложки в закрученной структуре на молекулы слоя жидкого кристалла ослаблено приблизительно в 2 раза по сравнению с планарным слоем. Пороговое напряжение $V_{\text{п}}$, при котором образуются домены, также ниже приблизительно в 2 раза. В остальном действие электрического поля на слой аналогично случаю, описанному выше.

Обнаружение доменной структуры жидких кристаллов внесло ряд изменений в представления об их электрооптических свойствах. Выше было сказано, что каж-

дый домен действует на свет подобно цилиндрической линзе, собирая параллельный пучок лучей и фокусируя его в виде линии. Меняя напряжение на жидком кристалле, можно изменять фокальное расстояние такой линзы.

Система же доменов-полос на узкий пучок белого света действует подобно обычной дифракционной решетке. Пучок света распадается на несколько дифракционных максимумов. В обычной дифракционной решетке угол отклонения дифракционного максимума φ для определенной длины волны света λ определяется с помощью соотношения

$$\sin \varphi = \frac{m\lambda}{d},$$

где m — порядок дифракционного максимума, а d — постоянная решетки, равная суммарной ширине светлой и темной полос. В случае дифракции света на доменах ширину доменов-полос можно изменять электрическим полем, и, следовательно, условие для угла отклонения φ запишется как

$$\sin \varphi = b \cdot V,$$

где b — коэффициент пропорциональности, V — электрическое напряжение, подаваемое на жидкий кристалл. Из этой зависимости следует, что угол отклонения луча определяется величиной напряжения, подаваемого на жидкий кристалл. Таким образом, в жидких кристаллах наблюдается совершенно уникальное явление дифракции света, управляемой непосредственно электрическим полем. Уместно заметить, что при сравнительно небольших управляющих напряжениях (меньших 100 В) жидкокристаллическая дифракционная решетка позволяет получить угол отклонения луча света до 80° и более.

в) ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СМЕКТИЧЕСКИЕ И ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Что касается смектических жидких кристаллов, то их электрические свойства исследованы мало. Правда, обнаружено, что в электрическом поле у некоторых смек-

тических веществ наблюдаются доменная структура и динамическое рассеяние. В этом случае ширина доменов зависит от толщины образца, частоты и амплитуды переменного электрического поля. Она в несколько раз меньше, чем толщина слоя смектического жидкого кристалла. Природа образования доменов у этого типа кристаллов более сложна и до конца неясна.

Более исследованы электрооптические свойства холестерических жидких кристаллов.

Напомним, что длина волны отраженного света, а следовательно, и цвет холестерического жидкого кристалла определяются шагом спиральной структуры P . Помещая слой холестерического жидкого кристалла в переменное электрическое или магнитное поле, можно изменять величину шага спирали P , а следовательно, и окраску жидкого кристалла. При критической величине поля E_k или H_k спиральная холестерическая структура полностью раскручивается и переходит в линейную нематическую структуру. По сути дела, происходит фазовый переход; жидкий кристалл переходит из одной фазы — холестерической в другую нематическую. Фазовый переход обратим: если напряженность поля E становится меньше E_k , то нематическая фаза опять переходит в холестерическую. Практически фазовый переход наступает, когда шаг спирали P становится больше толщины слоя жидкого кристалла. Изменение шага спирали ведет и к изменению удельной оптической активности слоя жидкого кристалла. Таким образом, можно управлять углом поворота плоскости поляризации света, проходящего через жидкий кристалл.

г) ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Выше мы рассмотрели действие электрического поля на жидкие кристаллы. Электрические силы изменяют структуру жидкого кристалла, а изменение структуры сказывается на оптических свойствах образца. Меняется его окраска, прозрачность и т. д. Другие внешние силы — магнитные, механические, нагрев жидкого кристалла или одновременное действие всех этих сил также приводят к нарушению первоначального расположения молекул, что сопровождается различными

оптическими эффектами, в основном сходными с ранее перечисленными.

Так, сдвиговые механические колебания вызывают эффект динамического рассеяния в тонком слое жидкого кристалла, и он становится непрозрачным. Механические и магнитные силы приводят к деформации слоя жидкого кристалла, что сопровождается сменой окраски слоя, появлением цветных полос и другими явлениями интерференции, если слой наблюдается между поляроидами. Можно на слой жидкого кристалла накладывать одновременно электрические и магнитные поля и наблюдать, например, такие интересные эффекты, как исчезновение динамического рассеяния и восстановление прозрачности жидкого кристалла, когда магнитное поле сильнее ориентирует жидкий кристалл, чем электрическое.

Механически надавливая на слой холестерического жидкого кристалла или сдвигая его, можно менять окраску жидкокристаллического слоя, так как шаг спирали холестерической структуры P чрезвычайно чувствителен и к механическим воздействиям.

Изменение температуры также ведет к изменению шага спирали холестерической пленки и, следовательно, ее цвета. Это свойство находит, как будет показано ниже, широкое применение в технике.

Различные смеси холестерических жидких кристаллов изменением цвета реагируют на присутствие миллионных долей примесей, поскольку увеличение концентрации примеси приводит к изменению шага спиральной холестерической структуры. Следует подчеркнуть, что все описанные выше эффекты в жидких кристаллах появляются при чрезвычайно слабых внешних воздействиях в отличие от твердых кристаллов, для изменения свойств которых требуются сильные воздействия.

В заключение раздела о физических свойствах термотропных жидких кристаллов надо отметить, что более чем половина их свойств обнаружена буквально в последние 5—6 лет. Многие новые свойства жидких кристаллов были впервые открыты в Институте кристаллографии Академии наук СССР, в частности, явления диэлектрического гистерезиса, управляемой фазовой дифракции света в жидких кристаллах, впервые были получены и изучены доменная структура и динамическое рассеяние в смектических жидких кристаллах и т. д.

10. Жидкие кристаллы в биологии

а) БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Многие вещества биологического происхождения могут иметь жидкокристаллическую структуру. Например, миозин — белок, входящий в состав сократительного вещества мышечной ткани (миофибриллы), — обладает способностью образовывать лиотропные жидкие кристаллы. Коллаген, содержащийся в опорных тканях (кости, сухожилия) и в мозге, близок по своей структуре к жидким кристаллам нематического типа. Лиотропные жидкие кристаллы дает дезоксирибонуклеиновая кислота, играющая ведущую роль в передаче наследственной информации, и многие полипептиды (например, поли- γ -бензил-*L*-глутамат). Особенно велико число липондов, способных образовывать жидкие кристаллы. Например, смесь керазина и лецитина при незначительном смачивании водой образует лиотропные смектические жидкие кристаллы.

Большой интерес представляют холестерин и особенно его эфиры, которые в организме часто находятся в жидкокристаллическом состоянии, в частности в виде жидкокристаллических сферолитов. Эти сферолиты могут быть крупными (диаметр 0,1—0,3 мм) и мелкими (диаметр 1—2 мк). Мельчайших жидкокристаллических сферолитов особенно много в крови после приема жирной пищи.

Жидкие кристаллы эфиров холестерина играют весьма важную роль в процессах обмена веществ живых организмов и, в частности, организма человека. Содержание жидких кристаллов в организме резко повышается в случае некоторых болезнетворных процессов. Жидкие кристаллы, отлагаясь в тканях организма, оказывают разрушающее действие на клетки эпителиального происхождения, вызывают разрастание клеток мезенхимного происхождения и появление в них грануломатозных опухолей. Такое воздействие обусловлено не химической природой соединений холестерина (эти вещества нетоксичны), а тем, что они находятся именно в жидкокри-

сталлическом состоянии, оказывающем губительное действие на живые клетки.

Пока мы говорили только о вредном влиянии жидких кристаллов на клетки организма, но, оказывается, это лишь одна сторона вопроса. Многим структурным образованиям вполне здоровых клеток и даже органов свойственно жидкокристаллическое состояние. Например, мозг по своей структуре представляет, в сущности, сложную жидкокристаллическую систему. Серое вещество мозга состоит в основном из цереброзидов, фосфатидов и глицеридов, находящихся в лиотропном жидкокристаллическом состоянии. В белом веществе мозга и проводящих путях нервной системы жидкие кристаллы играют роль диэлектриков. Они образуют миелиновую оболочку вокруг нервных волокон (нейронов), и эта оболочка — одна из наиболее упорядоченных биологических структур — обладает всеми типичными свойствами смектических жидких кристаллов. Миелиновая оболочка анизотропна и хорошо заметна при скрещенных николях в поляризованном свете. Электронная микроскопия позволила увидеть чередующиеся смектические слои миелиновой оболочки нерва, состоящие из белковых и липоидных молекул. Анализ в поляризованном свете показывает, что паразинные цепочки молекул липида ориентированы радиально, а длинные оси белковых молекул тангенциальны по отношению к оси волокна. Средний период идентичности (расстояние между двумя соседними центрами слоев) на электронной микрофотографии равен 120 \AA , а найденный рентгеноструктурным анализом — 170 \AA (для нервов амфибий) и $180\text{—}185 \text{ \AA}$ (для нервов млекопитающих). Несовпадение значений периода идентичности обусловлено тем, что он несколько изменяется при приготовлении препарата нерва для электронной микроскопии.

Такое же, сходное со смектическим, строение имеют и многие структурные элементы цитоплазмы, например митохондрии, — органеллы клетки, находящиеся во внутреннем членике палочки сетчатки глаза. Их структура образована субмикроскопическими пластинками, сложенными «стопкой». Анализ в поляризованном свете показал, что наружные членики палочек состоят из поперечных белковых слоев, чередующихся со слоями продольно ориентированных липоидных молекул.

Интересный объект с точки зрения жидкокристаллического строения представляют сперматозоиды, состоящие из продолговатых головок и придатка-хвоста. Головка обладает сильным двулучепреломлением (0,05), почти в 5 раз большим, чем у кварца (0,009). Оптический знак отрицательный, это подчеркивает сходство с холестерической мезофазой. Оптическая ось совпадает с продольным направлением головки. Хвост имеет слабое двулучепреломление, причем оптический знак его положительный. Жидкокристаллические сперматозоиды очень устойчивы: их легче разрушить, чем перевести в кристаллическое состояние.

Распространенность и важная роль жидких кристаллов в живых тканях не удивительны. Основная деятельность живой клетки — обмен веществ, т. е. постоянное поглощение из окружающей среды и выделение в нее веществ. Жидкие кристаллы являются идеальным образованием для такого рода деятельности: они адсорбционно активны, могут растворять многие вещества даже иной молекулярной структуры (в отличие от кристаллов, растворяющих только изоморфные вещества), не изменяя при этом своей жидкокристаллической формы. Сложность строения жидких кристаллов, наряду с легкой замещаемостью в них молекул создает необходимое условие для быстрого и легкого обмена молекулами и для удерживания молекул в клетке. Правильно расположенные элементы жидких кристаллов — прекрасная среда для действия внутриклеточных катализаторов, особенно сложных, например катализаторов роста и размножения. Обладая замечательными диэлектрическими свойствами, жидкие кристаллы незаменимы в клеточных оболочках при образовании внутриклеточных гетерогенных плоскостей; они регулируют электромоторные отношения между клеткой и средой, а также между отдельными клетками и тканями, сообщают необходимую инертность составным частям клетки, защищая ее от ферментативного влияния. При соответствующих условиях жидкие кристаллы могут набухать и затем опять сжиматься, не теряя жидкокристаллического строения. Это свойство особенно важно для них, как для протоорганов механической деятельности клеток, сопровождающейся сокращением и последующим расслаблением.

Форма жидких кристаллов наиболее удобна для биологических процессов. Она соединяет в себе устойчи-

вость к внешним воздействиям с необычной пластичностью, гибкостью. Жидкокристаллические волокнистые образования обладают значительной прочностью, что необходимо для образования опорных тканей. Ко всем этим свойствам необходимо добавить необычайную чувствительность к любым внутриклеточным процессам, на которые она (жидкокристаллическая форма) реагирует мгновенно. Все это объясняет, почему жидкие кристаллы обнаруживаются в важнейших функциональных участках клетки.

Интересно отметить, что жидкокристаллическую структуру имеют и некоторые образования в клетках растений. В качестве примера укажем на структуру хлоропластов — образований, связанных с реакцией фотосинтеза. Хлоропласты мезофилла кукурузы имеют пластинчатую структуру, как и смектические жидкие кристаллы. Помимо этого, в хлоропластах имеются резко очерченные участки, в которых пластинки упакованы более плотно и регулярно, создавая слоистую структуру с периодом идентичности 136 Å. Эта структура очень похожа на структуру миелиновой оболочки нерва.

Весьма значительную роль играет изучение жидких кристаллов в решении проблемы вирусов. Известно, что вирусы табачной мозаики, огуречные вирусы 4 и 3, вирусы картофеля и др., обладающие продолговатой формой, образуют лиотропные жидкие кристаллы. Уже в разбавленных водных растворах этих вирусов обнаруживается сильное двойное лучепреломление. При более высокой концентрации вируса образуются жидкокристаллические коллективы — тактоиды, которые оседают в виде жидкокристаллической массы.

Все сказанное убеждает в том, что изучение жидкокристаллического состояния поможет проникнуть в тайны биологических процессов и закономерностей органического мира. Эти исследования полезны для познания сущности живой материи, поскольку жидкие кристаллы можно рассматривать в качестве ее грубой модели.

В самом деле, жидкие кристаллы ведут себя чрезвычайно любопытно. Если две жидкокристаллические капли приходят в соприкосновение, то они сливаются, но строение в разных частях капли оказывается различным, напоминая строение исходных капель. Здесь усматривалась аналогия с коагуляцией низших животных.

При смешении двух веществ (одно из которых может и не быть жидкокристаллическим) структура капли становится сложной, примерно напоминая ситуацию при скрещивании биологических объектов и возникновении помеси (гибрида).

Если в системе раствор — жидкий кристалл создать градиент температур, то за счет возникающих при этом потоков вещества в ней будет происходить процесс, который может служить моделью обмена веществ. Зародыши жидких кристаллов возникают около основной жидкокристаллической массы и потоком вещества переносятся в жидкоаморфную часть системы. Последняя не увеличивает своего объема вследствие одновременно идущего процесса растворения. Устанавливается некоторое термодинамическое равновесие, результатом которого является постоянное обновление частиц жидкого кристалла. Таким образом, формальные признаки жизни здесь налицо: имеется некое тело (жидкий кристалл), участвующее в процессе обмена веществ с окружающей средой. Если принять, что могут существовать небелковые формы жизни, то становится очевидно, что рассуждения о возможности отождествления жидких кристаллов с живыми организмами вовсе не беспредметны. Но делать выводы о том, что можно распространять понятие жизни на кристаллы, было бы явно неосновательно. Это, лишь модель для изучения жизненных процессов.

Другое дело, когда речь идет о первичном возникновении жизни на земле. Хорошо известно одно из представлений о возникновении жизни как о возникновении коацерватных капель, в частности анизотропных, т. е. жидкокристаллических образований. И здесь, по нашему мнению, большая доля истины. Это подтверждается как вышеприведенными примерами, так и тем, что многие структурные образования организма имеют жидкокристаллическую природу.

II. Практические применения жидких кристаллов

а) ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В УСТРОЙСТВАХ ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

В последнее время значительную роль в развитии новой техники начали играть жидкокристалли-

ческие вещества. Они используются для создания устройств отображения информации, в частности цифровых и буквенно-цифровых индикаторов. С помощью жидких кристаллов пытаются получить изображение движущихся объектов аналогичное изображению на экране телевизора, которое в принципе может быть даже цветным.

Использование жидких кристаллов для систем отображения информации в современной электронике обусловлено прежде всего их чрезвычайно малым потреблением энергии. Например, циферблат наручных часов на жидком кристалле с размером цифр в 4 мм потребляет доли микроватт на квадратный сантиметр. На батарейке размером с таблетку аспирина он может работать несколько лет, показывая часы, минуты и секунды. Изображения цифр на циферблате таких часов светятся не за счет излучения света, как в люминесцентных или ламповых индикаторах, а за счет ранее описанного эффекта динамического рассеяния либо за счет электрической деформации слоя жидкого кристалла. При этом жидкий кристалл для формирования изображения использует внешнее освещение, что обуславливает чрезвычайно малое потребление энергии, поскольку она не излучается.

Следующим преимуществом жидких кристаллов перед другими материалами, используемыми в приборах отображения информации, является то, что изображение цифры или знака, сформированное жидким кристаллом, тем ярче, контрастнее и лучше видно, чем лучше освещено помещение. Самосветящиеся же приборы отображения информации плохо видны в ярко освещенных помещениях.

Но основным преимуществом жидких кристаллов перед многочисленными другими материалами (люминофоры, сегнетокерамика, электролиты и т. д.), применяемыми в технике для отображения информации, все же следует считать малые управляющие электрические напряжения $V = 0,5 - 2В$ (деформационный эффект, эффект, эффект динамического рассеяния) и незначительные потребляемые токи (сотые доли микроампера). Малые управляющие напряжения позволяют легко, без дополнительных преобразователей, соединять панели отображения на жидких кристаллах с интегральными схемами приема, управления и формирования изображения,

а малые токи, потребляемые индикатором, обуславливают долгий срок службы при автономном питании от батарей.

б) ИНДИКАТОРЫ НА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Для того чтобы дать представление о принципах работы индикаторных устройств, расскажем о действии простейшего из них — индикатора для рекламы. Индикатор очень прост по конструкции. На стеклянной пластинке, покрытой токопроводящим прозрачным слоем двуокиси олова SnO_2 , вытравливают шрифт или фирменные знаки. Пластины склеиваются так, чтобы рассогнание между ними было около 10—20 мкм, а токопроводящий слой находился с внутренней стороны. Плоский зазор между пластинками заполняется жидким кристаллом и затем заклеивается.

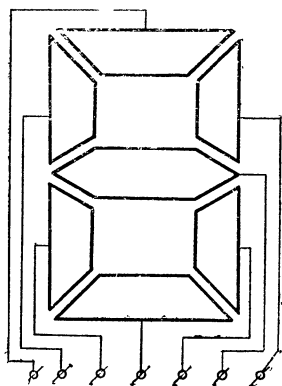


Рис. 15. Цифровой индикатор на жидких кристаллах

На рис. 15 показана конструкция простого индикатора на жидком кристалле, с помощью которого можно получить изображение любой цифры от 0 до 9. К прозрачным электродам прикладывают напряжение. Участки жидкого кристалла, находящиеся под напряжением около 10 В, начинают интенсивно рассеивать падающий на них свет. В местах стеклянных пластин, имеющих конфигурацию определенного знака, с которых удален токопроводящий слой, жидкий кристалл не испытывает действия электрического поля. Слой жидкого кристалла остается совершенно прозрачным.

Шрифт или фирменные знаки читаются четко. Контраст между рассеивающей передней пластиной и нерассеивающим прозрачным знаком регулируется соответствующим покрытием заднего электрода или дополнительной подсветкой индикатора спереди. Другой ва-

риант такого индикатора можно получить, если на одном из двух электродов проводящий слой вытравить везде, кроме знака. Теперь при наложении электрического поля «светится» знак, а окружающее поле остается темным. Для регулирования контраста может использоваться дополнительная подсветка сзади.

в) ЭЛЕКТРОИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ НА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В измерительной технике часто необходимо непрерывно считывать измеряемую величину: электрическое напряжение, или давление, или непрерывно изменение температуры при нагревании, например, воды в котлах, и т. д. Для этой цели также могут быть использованы индикаторы на жидких кристаллах. Принципиальная схема индикатора достаточно проста (рис. 16). Измеряемое напряжение U_x подается на электрод, отградуированный в измеряемых величинах. Измерение напряжения приводит к возникновению эффекта динамического рассеяния в той части жидкого кристалла, для которой это напряжение достигает пороговой величины. Считывание ведется по границе свет — темнота, если фоновый электрод выполнен в виде темного зеркала.

г) ФОРМИРОВАНИЕ ЦВЕТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Жидкие кристаллы позволяют получать не только различные цветные изображения знаков и цифр в индикаторах, но и управлять их цветом, меняя его. Здесь используются два явления: плеохроизм и деформация слоя жидкого монокристалла. В первом случае индикатор заполняется жидkokристаллическим веществом с положительной диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon > 0$, в котором растворен какой-либо дихроичный краситель.

Снаружи на индикатор со стороны падающего света дополнительно наклеивается поляризатор. Планарный слой жидkokристаллической смеси располагают так, чтобы оптическая ось слоя была параллельна плоскости колебаний электрического вектора прошедшей через поляризатор световой волны. Тогда из падающего белого

света молекулами красителя будет интенсивно поглощаться свет со строго определенной длиной волны λ (например, при $\lambda = 620$ мкм поле индикатора будет желтым).

Если теперь на электроды подать электрическое напряжение, то оно вследствие положительной $\Delta\epsilon$ повернет молекулы жидкого кристалла (а с ними и молекулы красителя) и расположит их вдоль силовых линий элект-

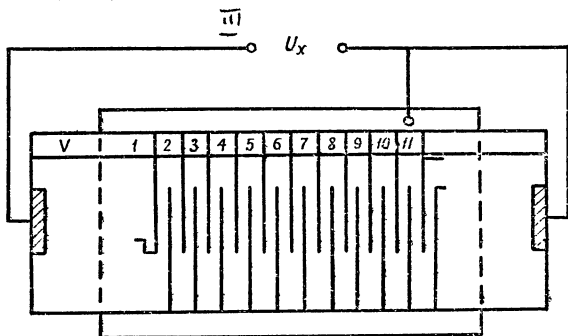


Рис. 16.

трического поля перпендикулярно электродам. При таком расположении молекулы красителя свет не поглощается и слой будет прозрачным и бесцветным. Таким образом, знаки при переключении электрического напряжения будут менять цвет.

Как видим, применение дихроичных красителей позволяет получать изображения в двухцветном варианте. Деформация жидкокристаллического слоя дает более богатые краски — целый набор интерференционных цветов, но используется реже. Слой жидкого кристалла помещают между поляроидами, скрещенными либо параллельными, что приводит к значительным потерям света. Индикаторы, работающие на отражение, могут быть использованы только в хорошо освещенных помещениях. Поэтому чаще применяются цветные индикаторы, работающие на просвет. Конструкция индикатора в этом случае несколько усложняется, кроме упоминавшихся уже поляроидов, он содержит источник света, например, миниатюрную лампочку. Приложение электрического напряжения на сегменты, составляющие цифры или знаки, вызывает наклон молекул в слое жидкого кристалла, что приводит к появлению окраски в этом месте.

Применяя напряжение до 5В и варьируя их в интервале нескольких вольт, получают изображения самых разнообразных цветов и оттенков, а также изменяют цвет фона, на котором формируются цифры или знаки.

Если прозрачный электрод на одной из пластин заполнить, например, в виде кружочков диаметром 100—200 мкм с независимой подводкой напряжения к каждому кружочку, то, подавая на такое плато электрические импульсы различной амплитуды, получают точки любой окраски, формирующие желаемое изображение.

д) ЗАПОМИНАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА НА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Надо заметить, что возможности использования жидких кристаллов в приборах формирования и отображения изображения велики, однако жидкие кристаллы могут не только формировать изображение, но и сохранять его после выключения электрического поля, т. е. запоминать.

На этом принципе разработаны разнообразные запоминающие устройства. В них применяются различные типы жидких кристаллов, смеси нематических жидких кристаллов с холестерическими, холестерические, смектические жидкие кристаллы. Конструктивно ячейка запоминающего устройства оформлена как обычный индикатор, использующий явление динамического рассеяния. Изображение цифр или знаков, которые ячейка должна запоминать, получают с помощью фотолитографии на прозрачном электроде из SnO_2 или In_2O_3 . На такие фигурные электроды подается электрическое напряжение, которое вызывает появление изображения. Отличие от обычного индикатора, использующего эффект динамического рассеяния, состоит в том, что после выключения напряжения изображение сохраняется. Молекулярная структура смесей и смектических жидких кристаллов, и обладает значительными силами внутреннего трения. Тонкие слои вещества более прозрачны. Электрическое поле, вследствие ориентирующего действия поля и потока ионов, нарушает молекулярный порядок, возникает эффект, аналогичный эффекту динамического рассеяния в нематических жидких кристаллах, прозрачность исчезает. Но выключение электрического поля в

этом случае не ведет к восстановлению прозрачности образца. Вызванная полем переориентация молекул сохраняется. Слой жидкого кристалла остается непрозрачным и продолжает интенсивно рассеивать падающий на него свет. Прозрачность слоя восстанавливается подачей на ячейку с жидким кристаллом переменного электрического поля с частотой колебаний в несколько тысяч герц, которое как бы стирает изображение.

Разработаны и более сложные устройства памяти и воспроизведения изображения на жидких кристаллах. Например, известен способ тепловой записи изображения. Система записи (рис. 17) состоит из лазера мощно-

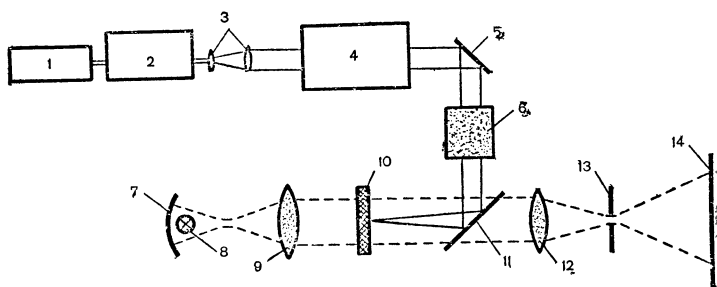


Рис. 17. Устройство воспроизведения информации на жидком кристалле:

1 — лазер на АИГ; 2 — отклоняющее устройство по Y ; 3 — гомаль; 4 — гальванометр, отклонение по Y ; 5 — зеркальный гальванометр, отклонение по X ; 6 — записывающая линза; 7 — отражатель; 8 — лампа накаливания; 9 — линза; 10 — оптический вентиль на жидком кристалле; 11 — дихронное зеркало; 12 — линза; 13 — апертурная диафрагма; 14 — экран

стью 50 мВт, интенсивность которого модулируется с помощью акустооптического модулятора. Для отклонения луча по осям X и Y используются зеркальные гальванометры, далее следует записывающая линза, ячейка на жидком кристалле, на которую записывается информация и проекционная шлирен-система. Ячейка состоит из тонкого слоя (обычно около 10 мкм) холестерической жидkokристаллической смеси, помещенной между двумя пластинами из плавленого кварца, на которые нанесены электроды, прозрачные в видимой и поглощающие в инфракрасной областях. Электрическое поле ориентирует молекулы холестерической жидkokристаллической

смеси спиральными осями перпендикулярно поверхности подложки. В этом состоянии жидкий кристалл прозрачен. Движущийся луч инфракрасного лазера ($\lambda = 1,06$ мкм) поглощается электродами, прозрачными в видимой области спектра, вызывая локальный нагрев жидкого кристалла. Вследствие нагрева участок жидкого кристалла из хорошо упорядоченного состояния переходит в изотропно жидкое состояние с беспорядочным расположением молекул. При отклонении лазерного луча и переходе его на новый участок прежде нагретое место охлаждается. Нагретая и затем охлажденная область переходит в холестерическую фазу с разупорядоченной «поликристаллической» структурой. Участки жидкого кристалла с разупорядоченными зернами холестерической фазы, границы которых сильно рассеивают свет и делают эти участки почти непрозрачными для видимого света, проецируются на экран в виде темных областей на светлом фоне с помощью проекционной шпирен-системы.

Для длительного хранения записанной информации и, следовательно, центров рассеяния применяется специальная обработка поверхности пластин различными веществами, ориентирующими жидкий кристалл. При помощи лазера в 40 МВт и при суммарном поглощении энергии на обоих электродах около 50% запись изображения осуществляется со скоростью 100 тыс. элементов в секунду. Диаметр каждого элемента изображения, получающегося на жидkokристаллической ячейке с помощью записывающих линз, равняется 15 мкм. Это позволяет получать разрешение 2000×2000 элементов на площади жидкого кристалла на 30×30 мм². При проецировании записанного изображения на экран контраст может достигать 20:1. Для сравнения можно напомнить, что контраст печатного текста в среднем равняется 10:1. Для записи применяются преимущественно холестерические жидкие кристаллы с отрицательной диэлектрической анизотропией, в которых длинные оси молекул при наложении электрического поля ориентируются перпендикулярно полю. Поэтому записанное изображение стирается переменным полем (напряжением 35 В, частотой 1,5 кГц), приложенным в продольном направлении в течение 0,1 с.

Интересно, что в запоминающих устройствах начинают находить применение и смектические жидкие кри-

сталлы, круг применения которых в технике до последнего времени был крайне ограничен. В этом случае для записи изображения используется такая же система, как и при записи на холестерических жидких кристаллах. Однако ячейка, заполненная смектическим жидким кристаллом, имеет два существенных преимущества: возможность стирать любую отдельную часть изображения и гораздо более высокую контрастность проецируемого изображения. Недостатком смектической ячейки является то, что полностью стереть с нее изображение более сложно, чем в холестерических жидких кристаллах. Поскольку смектический жидкий кристалл не реагирует, по крайней мере какое-то время, на приложенное поле, то для полного стирания изображения необходимо нагревать всю ячейку до изотропного состояния и затем охлаждать в присутствии поля. Для получения и записи изображения на внутренние поверхности пластины сначала наносится поверхностно-активное вещество, для того чтобы стержнеобразные молекулы смектического жидкого кристалла ориентировались своими длинными осями перпендикулярно поверхности подложки, образуя прозрачную гомеотропную структуру. Применяется смектический жидкий кристалл с положительной диэлектрической анизотропией, вследствие чего приложенное электрическое поле также ориентирует молекулы перпендикулярно электродам. Нагрев ячейки лучом лазера вызывает его переход из смектической фазы в нематическую или изотропно-жидкую разупорядоченную фазу. Быстрое охлаждение вещества до смектической фазы вызывает в нем поликристаллическое состояние, сильно рассеивающее свет. Если же охлаждать медленно, то образуется прозрачная гомеотропная смектическая текстура, не рассеивающая свет. Смектические жидкие кристаллы позволяют записывать информацию со скоростью 10^4 знаков в секунду и хранить информацию не менее 500 ч без существенного ухудшения его качества.

е) СВЕТОКЛАПАННЫЕ УСТРОЙСТВА

На основе динамического рассеяния созданы устройства, способные уменьшать интенсивность проходящего через них светового потока в 100 раз. Конструкция устройства достаточно проста. Это два сложен-

ных стекла, склеенных по краям и покрытых с внутренней стороны SnO_2 . Между ними находится слой жидкого кристалла толщиной 20 мкм. Такие стекла могут изготавливаться равными по размерам обычным оконным стеклам и использоваться в помещениях для регулирования внутреннего освещения помещения. В отсутствие электрического напряжения на электродах прозрачность стекол с жидким кристаллом почти такая же, как и обычного оконного стекла. Изменяя напряжение приблизительно от 10 до 60 В, можно уменьшить прозрачность стекла в несколько раз. Если на электроды подать переменное электрическое напряжение, то световой поток, прошедший через стекла, окажется промодулированным по интенсивности. При достаточно низкой частоте электрического поля будет наблюдаться то свет, то темнота. С помощью такого устройства — жидкокристаллического модулятора, меняя частоту электрического поля, можно передавать различные световые сигналы.

С развитием лазерной техники, с созданием генераторов однородного светового излучения, чрезвычайно возросло значение различных оптических устройств, управляющих этим излучением.

Световую волну можно охарактеризовать четырьмя основными параметрами: амплитудой, фазой, длиной волны и плоскостью колебаний — плоскостью поляризации. Чтобы лазерный луч передавал сигналы, надо менять какой-либо из параметров световой волны. Можно также одновременно менять несколько параметров с разными временными интервалами, например амплитуду и угол поворота плоскости поляризации. Тогда один луч одновременно будет нести два передаваемых сигнала. На жидких кристаллах легко изготавливаются приборы, управляющие оптическим и лазерным излучением, например, с помощью электрического, магнитного или механического поля. В этом случае используются монокристаллические пленки жидких кристаллов. В физическую оптику будущего жидкие кристаллы, по-видимому, внесут много нового. Достаточно сказать, например, что уже сейчас на жидком кристалле можно изготовить совершенно плоскую линзу, хорошо фокусирующую световые пучки.

ж) ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

Жидкие кристаллы уже нашли свое место и в создании третьего, оптического, поколения вычислительных машин. Это машины, которые значительно повысят скорость переработки информации по сравнению с вычислительными устройствами, работающими на полупроводниках.

В основе третьего поколения вычислительных машин лежат оптические методы, позволяющие обрабатывать информацию в виде двумерных массивов (изображений, таблиц) во много раз быстрее, чем в электронных машинах. В связи с этим большое значение приобретают жидкокристаллические управляемые транспаранты—оптоэлектронные устройства, которые служат для формирования и преобразования двумерных массивов информации, переносимых световыми пучками. Пространственно-временная модуляция светового потока в управляемых транспарантах осуществляется в результате измерения под действием управляющих сигналов оптических свойств жидкого кристалла. При этом могут изменяться, например, прозрачность, показатель преломления и другие свойства оптической среды. На жидких кристаллах могут изготавливаться транспаранты двух типов, управляемые непосредственно электрическими сигналами и управляемые световыми сигналами. В первом случае световой поток модулируется в соответствии с конфигурацией прозрачных электродов, нанесенных на подложку. Во втором случае один световой пучок фактически управляет другими, так как оптические свойства среды изменяются в зависимости от наличия или отсутствия управляющей подложки. В этом случае в конструкцию транспаранта дополнительно входит светочувствительный слой, который изменяет свое электросопротивление в зависимости от освещения светом.

В системах оптической обработки информации управляемые транспаранты или светоклапанные устройства выполняют функции ввода, вывода и отображения информации, осуществления логических операций и др. Жидкие кристаллы при обработке информации позволяют осуществлять скорость переключения сигналов с частотой 10^5 Гц.

з) МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Следующей большой областью технического применения жидких кристаллов является область неразрушающего контроля изделий. Повышение качества и особенно надежности изделий является важной проблемой. Для этих целей используется жидкокристаллическая термография. Жидкий кристалл холестерического типа наносится тонким слоем на исследуемый участок поверхности изделия. Затем его нагревают. Возникающая цветовая картина позволяет обнаруживать разность температур на поверхности. Таким образом, выявляется неравномерное распределение теплового потока, позволяющее обнаружить пустоты раковины, трещины, залегающие под поверхностью изделия. Особенно остро проблема надежности стоит перед радиотехнической промышленностью. В схему печатного монтажа входит большое количество радиодеталей, конденсаторов, сопротивлений, диодов, триодов и т. д. Эти детали могут иметь микроскопические размеры и проверить их качество просто не представляется возможным. Тут-то и приходят на помощь жидкие кристаллы. Печатную схему покрывают слоем холестерического жидкого кристалла и включают в работу. Ненадежная деталь, как правило, обладает повышенным сопротивлением и выделяет избыточное тепло, однако этого уже достаточно, чтобы слой жидкого кристалла изменил окраску. Следовательно, в этих точках можно ожидать отказа в работе схемы.

Другой трудностью, с которой сталкивается радиопромышленность, является качество различных проводящих пленок.

Проверка проводимости пленки на всей площади — довольно сложная техническая задача. В этом случае также используют жидкие кристаллы. На проводящую пленку наносится слой нематического жидкого кристалла, который сверху покрывается пластиной с прозрачным электродом. Поданное электрическое напряжение создает между электродами электрическое поле, пространственный рельеф которого будет определяться различными дефектами проводящей пленки. Локальное электрическое напряжение по плоскости пленки будет неодинаково. Это приведет к различной степени дефор-

мации слоя жидкого кристалла и к визуализации всей картины. Таким методом обнаруживают неравномерность пленки по толщине, различные трещины, отверстия в ней и т. д.

и) ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ

Жидкокристаллическая термография используется в медицине для экспресс-диагностики очень широкого круга заболеваний, сопровождающихся незначительным локальным повышением температуры тела больного.

Жидкие кристаллы холестерического типа наносят тонким слоем на исследуемый участок поверхности тела, предварительно покрытый черной краской. Жидкий кристалл окрашивается в разные цвета, если температура различных участков отлична одна от другой. При их помощи обнаруживается разность температур в нескольких сотых долей градуса.

Так, по расцветке лица или руки без труда прослеживается схема расположения кровеносных сосудов. Цветную термографию используют в онкологии, хирургии, дерматологии и других областях медицины. Онкологи применяют жидкие кристаллы для распознавания злокачественных опухолей. Установлено, что кожа над тканям со слабым кровоснабжением быстро нагревается и остывает, чего не наблюдается при нормальном питании кровью. Термографическое исследование больных показало, что в случае опухолей температура поверхности тела значительно выше, чем при их отсутствии. Цветной рисунок температуры участка кожи, под которой имеется опухоль, позволяет установить границы зоны с нарушением кровоснабжения, а следовательно, и границы опухоли. Это представляет большую ценность для хирургов. Жидкие кристаллы позволяют не только обнаруживать очаги воспаления, но и следить за ходом консервативного лечения, особенно в тех случаях, когда они плохо поддаются химиотерапии, например в случае хондросаркомы. Эти опухоли обильно пронизаны кровеносными сосудами. С помощью термографии врачи могут установить, как реагируют на сосудосужающие средства кровеносные сосуды здоровых и больных тка-

ней. Если температура опухоли не будет падать медленнее, чем температура здоровых тканей, то можно сделать вывод, что сосуды опухоли реагируют на лекарства слабее, чем сосуды здоровых тканей. Тогда, применяя одновременно сосудосуживающие средства, можно избирательно действовать на опухоль, так как противораковые лекарства будут в значительно меньшем объеме попадать в здоровые ткани, кровоснабжение которых будет ослаблено.

Хирурги используют термографию для того, чтобы убедиться, что после пересадки артерий восстановилось нормальное кровообращение. Контроль кровообращения осуществляется и во время различных операций.

Естественно, что появление новых жидкокристаллических материалов на прикладных направлениях науки вызывает сразу целый ряд технологических, экономических и других проблем, в том числе и проблемы подготовки специалистов в этой области. В настоящее время жидкие кристаллы подвергаются широким фундаментальным исследованиям. Начаты прикладные научные работы по применению их в технике. Однако это направление находится пока на начальном этапе. Существует много проблем, которые решены лишь частично, а некоторые из них ученым еще предстоит решать. Но учитывая все ускоряющиеся темпы научно-технического прогресса, можно ожидать уже в ближайшее время широкого ассортимента приборов и устройств на жидких кристаллах.

Заключение

Наиболее крупные этапы научно-технической революции обычно связаны с открытием нового вида энергии (пар, электричество, атомная энергия). Менее заметны, но не менее важны этапы, связанные с открытием нового вида материалов. Достаточно вспомнить о синтетических полимерах, полупроводниках. Повидимому, можно ожидать, что и жидкие кристаллы сыграют немаловажную роль в дальнейшем развитии науки и техники. Уже в настоящее время убедительно показано преимущество использования жидких кристаллов в ряде устройств электроники, микроскопии, лазер-

ной техники и т. д. Кроме миниатюризации, малой потребляемой мощности, простоты конструкции, жидкие кристаллы позволяют найти принципиально новые пути решения ряда технических проблем.

С другой стороны, исследование жидких кристаллов внесло заметный вклад в фундаментальные науки — физику, химию, биологию, и, по-видимому, те новые представления и факты, которые они позволили получить, полностью не исчерпаны.

В настоящее время жидкие кристаллы широко изучаются, и можно надеяться, что в ближайшем будущем мы будем свидетелями открытия их новых интересных и полезных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы, М., «Наука», 1966.
2. Сборник докладов I и II Всесоюзных конференций по жидким кристаллам. Иваново, 1972, 1973.
3. Чистяков И. Г., Вистинь Л. К. и группа «Эрсей», «Природа», 1972, № 2.
4. Чистяков И. Г., Вистинь Л. К. «Кристаллография», 1974, № 1.
5. Вистинь Л. К., Чистяков И. Г. «Приборы и системы управления», 1975, № 3.
6. Васин М. Д. «Нева», 1975, № 2.
7. Фергасон Э. Физика твердого тела, серия «Над чем думают физики», М., «Наука», 1972.
8. Чистяков И. Г., Вистинь Л. К. «Химия и жизнь», 1975, № 1.
9. Багирян Р. «Знание—сила», 1973, № 9.
10. Начинкин М., Рыбчинский Ю. «Советский Союз», 1973, № 8.
11. Заверотов В. «Юный техник», 1974, № 10.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Что такое жидкие кристаллы? . . .	3
2. Основные типы жидких кристаллов .	7
3. Межмолекулярные взаимодействия в жидких кристаллах	15
4. Тепловые свойства жидких кристаллов	20
5. Оптические свойства	24
6. Электрические свойства	27
7. Магнитные свойства	29
8. Жидкие монокристаллы	30
9. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах	32
10. Жидкие кристаллы в биологии . .	43
11. Практические применения жидких кристаллов	47
Заключение	60
Литература	62

Вистинь Леонард Казимирович
Чистяков Игорь Григорьевич

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Редактор **К. А. Кутузова**
Обложка **Л. П. Ромасенко**
Худож. редактор **В. Н. Конюхов**
Техн. редактор **Т. В. Пичугина**
Корректор **Л. И. Добролюбова**

А 02704. Индекс заказа 54008. Сдано в набор 17/VI 1975 г. Подписано к печати 22/VI 1975 г. Формат бумаги $84 \times 108 \frac{1}{32}$. Бумага типографская № 3. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Усл.-печ. л. 3,36. Уч.-изд. л. 3,19. Тираж 53 670 экз. Издательство «Знание». 101835, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Заказ 1260. Типография Всесоюзного общества «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Цена 11 коп.

11 коп.

Индекс 70102

