

Николай Гриценко

ФИЗИКА

жидких кристаллов

Учебное пособие

2015

УДК 532.783(075.8)

ББК 22я73

Г82

Гриценко, Николай

Г82 **Физика жидких кристаллов : учеб. пособ. / Н.И. Гриценко. – Чернигов : РИО ЧНПУ имени Т.Г.Шевченко, 2015. – 344 с.**

Жидкие кристаллы совершили настоящую революцию в телевидении и дисплейных технологиях, а физика жидких кристаллов стала одним из самых молодых и быстроразвивающихся разделов современной физики. В учебном пособии раскрыты современные представления о молекулярной и надмолекулярной структуре жидких кристаллов, в доступной форме рассмотрены их специфические свойства и наблюдаемые эффекты, положенные в основу многочисленных практических применений жидких кристаллов. Пособие содержит лабораторный практикум по жидким кристаллам, включающий 11 работ для студентов высших учебных заведений.

Книга адресована, прежде всего, студентам высших учебных заведений и преподавателям физики. Она доступна также старшеклассникам и всем, кто интересуется достижениями науки и техники.

УДК 532.783(075.8)

ББК 22я73

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие сведения о жидких кристаллах	7
1.1. Введение	7
1.2. Молекулярные кристаллы	11
1.3. Межмолекулярное взаимодействие	15
1.4. Жидкокристаллическое состояние вещества	18
1.5. Становление и развитие физики жидких кристаллов	26
1.6. Молекулярная структура жидких кристаллов	37
1.7. Степень упорядоченности нематиков	43
1.8. Текстуры нематиков	52
1.9. Ориентирование жидких кристаллов	54
1.10. Энергия сцепления нематиков с твердой поверхностью	62
2. Физические свойства жидких кристаллов	68
2.1. Упругие свойства нематических жидких кристаллов	68
2.2. Вязкость жидких кристаллов	77
2.3. Поверхностное натяжение	80
2.4. Тепловые свойства жидких кристаллов	81
2.5. Диэлектрические свойства	87
2.6. Электропроводность жидких кристаллов	91
2.7. Магнитные свойства	97
2.8. Оптические свойства нематиков	99
3. Ориентационные электрооптические эффекты в нематиках	107
3.1. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах	107
3.2. Переходы Фредерикса в электрическом поле	109

3.3.	Двойное лучепреломление, управляемое электрическим полем	116
3.4.	Твист-эффект	122
3.5.	Эффект «гость – хозяин»	128
3.6.	Флексоэлектрический эффект	131
3.7.	Применение электрооптических эффектов	134
	Устройства на основе жидких кристаллов	134
	Цифровой индикатор электронных часов	137
	Жидкокристаллический матричный дисплей	139
	Неразрушающий контроль изделий микроэлектроники	149
4.	Электрогидродинамические эффекты в нематиках	157
4.1.	Аномальное ориентирование нематиков в электрическом поле	157
4.2.	Домены Капустина — Вильямса	160
4.3.	Механизм Карра — Хельфриха	164
4.4.	Эффект динамического рассеяния света	168
5.	Холестерические жидкие кристаллы	174
5.1.	Спиральная закрученность холестерических жидких кристаллов	174
5.2.	Шаг холестерической спирали	178
	Текстуры холестериков	178
	Определение шага холестерической спирали	180
	Температурная зависимость шага	182
5.3.	Оптические свойства холестериков	184
	Спиральность и уникальные оптические эффекты в холестериках	184
	Селективное отражение света	187
	Распространение света в холестериках	191
5.4.	Электрооптика холестериков	196
	Основные виды электрооптических эффектов в холестериках	196
	Текстурные переходы	200

Раскручивание холестерической спирали	204
Электрогидродинамические неустойчивости в холестериках	207
5.5. Голубая фаза	210
5.6. Практическое применение холестерических жидких кристаллов	216
Жидкокристаллическая термография	216
Цветная термография в медицинской диагностике	219
Применение холестериков в технике	223
6. Сметические жидкие кристаллы	228
6.1. Общая характеристика сметических жидких кристаллов	228
6.2. Классификация сметических мезофаз	234
6.3. Свойства сметиков	239
6.4. Сметические сегнетоэлектрики	246
7. Лиотропные жидкие кристаллы	253
7.1. Основные физические свойства лиотропных жидких кристаллов	253
7.2. Структура двухкомпонентных лиотропных жидких кристаллов	256
7.3. Жидкие кристаллы как элементы живой материи	263
7.4. Жидкие кристаллы и патология живого организма	270
7.5. Лиотропные жидкие кристаллы как электрооптические материалы	272
8. Полимерные жидкие кристаллы	275
8.1. Сущность и свойства полимерных жидких кристаллов	275
8.2. Структура полимеров	280
8.3. Принципы организации жидкокристаллического мезоморфизма в полимерах	285
8.4. Надмолекулярная упорядоченность полимерных жидких кристаллов	290

8.5. Физические свойства полимерных жидких кристаллов и их применение	295
<i>Приложение I.</i> Лабораторный практикум по физике жидких кристаллов	303
<i>Приложение II.</i> Жидкие кристаллы в демонстрационном эксперименте	353
<i>Приложение III.</i> Терминологический словарь	355
Заключение	365
Литература	367

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

1.1. Введение

Некоторые органические вещества в определенном температурном интервале могут находиться в термодинамически стабильном фазовом состоянии, отделенном от твердого и жидкого состояний фазовыми переходами первого рода. Эти вещества называют жидкими кристаллами, а промежуточное, пятое, фазовое состояние вещества – жидкокристаллическим. Жидкие кристаллы текучие, как обычные жидкости, но сохраняют анизотропию физических свойств, как твердые кристаллы. Благодаря сочетанию свойств твердых кристаллов и жидкостей им присуща высокая чувствительность к внешним воздействиям. Например, электрическое поле, действуя на жидкий кристалл, изменяет его оптические свойства (электрооптический эффект), что открыло возможности для широкого применения этого эффекта в средствах отображения информации. Изучением жидких кристаллов занимается один из наиболее молодых разделов современной физики – физика жидких кристаллов.

Физика жидких кристаллов – наука, которая изучает молекулярную и надмолекулярную структуру жидких кристаллов, их физические свойства и эффекты, которые в них происходят.

Она базируется на континуальной и молекулярно-статистической теориях и использует многие понятия и теоретические подходы молекулярной физики, физики твердого тела, кристаллографии, оптики и других разделов физики.

Физика жидких кристаллов тесно связана с сопредельными областями знаний, в частности с биологией. Многие биологические структуры являются лиотропными жидкими кристаллами – упорядо-

ченными растворами биологических молекул в воде. Жидкокристаллические подходы в изучении биологических структур дают возможность объяснить механизмы обмена веществ биологическими мембранами живых клеток, механизмы сокращения мышц и распространения сигналов нервными волокнами, а также понять механизмы патологических изменений в живых организмах и процессы старения клеток и организмов в целом.

Благодаря достижениям химии в области синтеза разработаны способы целенаправленного управления физико-химическими свойствами жидких кристаллов, что практически решило проблему создания новых жидкокристаллических материалов с необходимыми технологическими параметрами для разных практических применений.

Ныне синтезировано тысячи новых жидкокристаллических соединений и создано современную технологическую базу для промышленного изготовления жидкокристаллических изделий. Промышленность выпускает на основе жидких кристаллов дисплеи персональных компьютеров и ноутбуков, компактных мобильных телефонов, фото- и кинокамер, экраны плоских телевизоров, информационные табло в авто- и авиапромышленности, циферблаты наручных часов и другие средства отображения информации. По своим эксплуатационным характеристикам жидкокристаллические дисплеи не только создали конкуренцию электронно-лучевым трубкам и полупроводниковым светодиодам, но и во многих аспектах являются незаменимыми. Жидкие кристаллы нашли применение и в методах неразрушающего контроля качества изделий микроэлектроники, диэлектрических пленок и оптических поверхностей. Некоторые типы жидких кристаллов, которые имеют уникальные оптические свойства, используют для измерения температуры, регистрации инфракрасных и сверхвысокочастотных излучений. Их применяют в дефектоскопии технических изделий и в медицинской диагностике.

Жидкие кристаллы принадлежат к частично упорядоченным системам, которые называют мягкой материей. К мягкой материи зачисляют также некоторые сложные растворы, биологические структуры,

полимеры, гели, коллоиды, сверхпрочные волокна и другие конденсированные системы, которые имеют частичную дальнюю трансляционную или ориентационную упорядоченность. То есть мягкая материя распространена в природе и принадлежит к отдельному конденсированному термодинамическому состоянию вещества. Представители мягкой материи – преимущественно органические материалы, образованные сложными органическими (в т.ч. биологическими) молекулами или их конгломератами, между которыми действуют слабые межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса. Все частично упорядоченные системы имеют своеобразный тип упорядоченности структуры (одномерной, двумерной или трехмерной) и подобный механизм самоорганизации. Область существования упорядоченных фаз у них близка к комнатным температурам, а фазовые переходы характеризуются низкими скрытыми теплотами переходов. Частично упорядоченные системы являются термодинамически стабильными самоупорядоченными системами, структуру которых можно легко изменить или даже разрушить незначительными внешними воздействиями.

Физика мягкой материи развивалась параллельно с физикой твердого тела и других конденсированных систем. Многие физические понятия и процессы являются подобными или даже общими во всех разделах физики конденсированного состояния. Поэтому эти разделы в процессе развития взаимно дополнялись и обогащались. Некоторые концепции физики твердого тела были успешно перенесены в физику мягких сред и наоборот. Например, теоретические подходы, выработанные при исследовании твердых анизотропных ферромагнетиков (самосогласованное поле Вейса), были заимствованы физикой жидких кристаллов для объяснения спонтанной ориентации молекул в промежуточных фазах. Концепция дефектов возникла в физике жидких кристаллов и лишь со временем была перенесена в физику твердого тела. Наиболее исследованными представителями мягкой материи являются жидкие кристаллы. Они оказались идеальными объектами для создания новых органических функциональных материалов с разными свойствами для применения в современных технологиях.

Жидкие кристаллы ныне интенсивно исследуют во многих научных учреждениях как уникальные функциональные материалы для современных электрооптических преобразователей и носители специфических физических свойств промежуточной фазы между жидкостью и твердым кристаллом. Сочетая в себе свойства твердого кристалла (анизотропию) и жидкости (текучесть), жидкие кристаллы имеют некоторые специфические свойства, отсутствующие и у жидкостей, и у твердых кристаллов. Поэтому в жидких кристаллах как в промежуточной фазе скрыты ключи для более глубокого понимания твердого и жидкого фазового состояний и фазовых переходов между ними.

Многие свойства жидких кристаллов аналогичны свойствам обычных жидкостей, но жидкие кристаллы являются анизотропными. Сочетание анизотропии с текучестью приводит к появлению у жидких кристаллов дополнительных свойств по сравнению с твердыми телами и жидкостями. Например, передача жидким кристаллом статического момента кручения, который обычные жидкости передать не могут, наличие в них специфических упругих деформаций, не связанных с растяжением или сжатием жидкокристаллических слоев, а также специфической вязкости, которая возможна при отсутствии поступательных перемещений молекул. Уникальными являются также оптические свойства некоторых типов жидких кристаллов, которые легко изменяются под действием внешних факторов. Изучение этих и других свойств жидких кристаллов в курсе общей физики значительно расширяет содержание многих понятий, которые традиционно изучаются при системном преподавании физики, и помогает раскрыть физические механизмы, на которых базируется работа жидкокристаллических устройств.

Несмотря на то, что жидкие кристаллы были открыты свыше 120 лет назад, физика жидких кристаллов начала активно развиваться во второй половине XX ст. Ныне закончено создание основ физики жидких кристаллов и достигнуты высокие результаты в этой области. Французский физик-теоретик П. де Жен за открытия в физике жидких кристаллов получил Нобелевскую премию.

Итак, физика жидких кристаллов вырисовалась как самостоятельный законченный раздел физики, а устройства на основе жидких кристаллов массово используют в технике и быту. Вследствие разрыва между масштабами достижений в этой области и уровнем знаний о жидких кристаллах среди широкой массы назрела потребность в изучении физики жидких кристаллов в современной общеобразовательной и высшей школах.

1.2. Молекулярные кристаллы

Жидкие кристаллы принадлежат к органическим соединениям, следовательно их молекулы состоят преимущественно из атомов углерода и водорода. Экспериментально доказано, что молекулы жидких кристаллов имеют резко анизотрическую форму. Преимущественно это удлиненная планкообразная форма. В твердом состоянии эти вещества образуют органические, или молекулярные кристаллы.

Молекулярные кристаллы – кристаллы, образованные из органических молекул, которые связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Силы межмолекулярного взаимодействия в молекулярных кристаллах значительно слабее внутримолекулярных, вследствие чего свойства молекул в кристалле мало изменяются по сравнению со свойствами свободных молекул, что можно обнаружить в оптических экспериментах.

В твердых молекулярных кристаллах центры масс молекул находятся в узлах пространственной кристаллической решетки, а сами молекулы имеют одинаковую ориентацию. Тип кристаллической решетки определяется строением молекул и силами межмолекулярного взаимодействия. Расположение узлов кристаллической решетки и ориентация молекул соответствуют минимуму потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия.

Периодическое расположение центров масс молекул в кристалле и одинаковая ориентация молекул по всему объему кристалла свиде-

теством о наличии в твердом кристалле дальнего трансляционного и дальнего ориентационного порядка.

Для примера возьмем идеальный одномерный кристалл с одной молекулой в элементарной ячейке. Положение центров масс молекул вдоль одного выбранного направления определяется координатой $x = n \cdot a$, где a – постоянная решетки, а $n = 1, 2, 3, \dots$ – целое число. Вероятность $W(x)$ найти центр масс молекулы в узле кристаллической решетки при температуре близкой к абсолютному нулю показано на рис. 1.1, а.

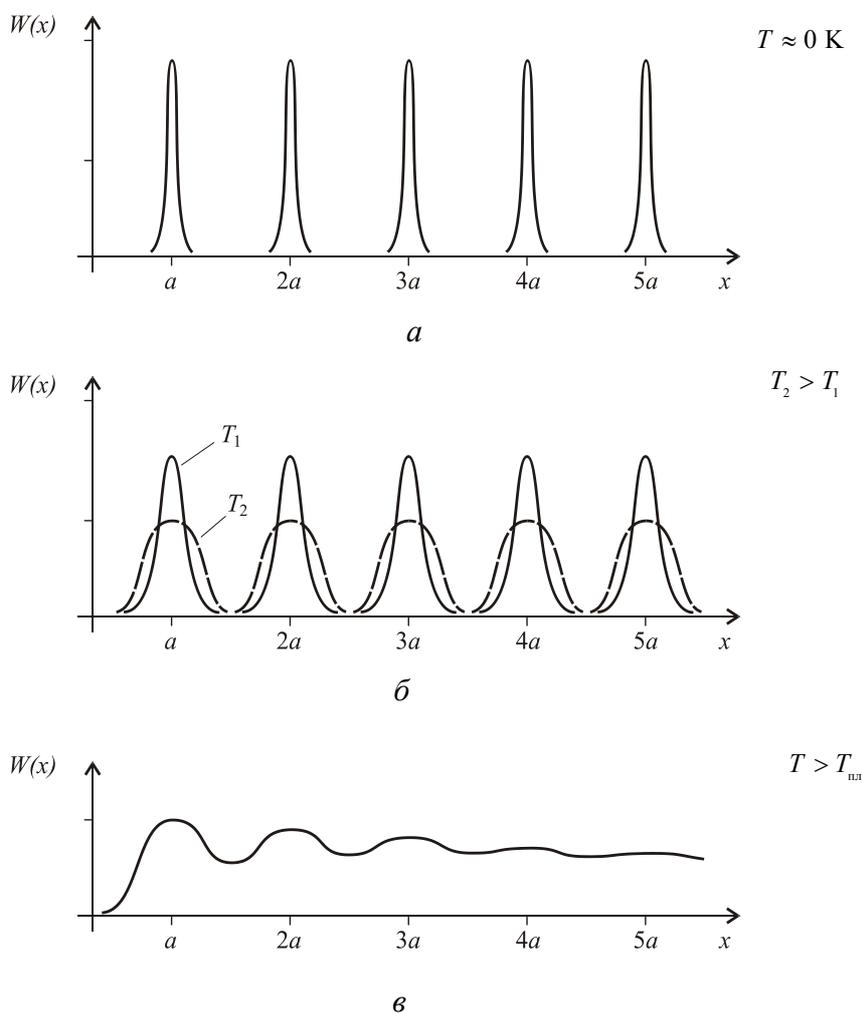


Рис. 1.1. Вероятность размещения в пространстве центров масс молекул одномерного кристалла при разных температурах

При конечных температурах центры масс молекул колеблются около положения равновесия с определенной амплитудой, поэтому

кривая $W(x)$ будет размыта тем больше, чем выше температура, но положения равновесия центров масс молекул находятся на расстояниях, кратных постоянной решетки. Если эти максимумы ярко выражены на больших расстояниях, имеет место *дальний трансляционный порядок*. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает и пики $W(x)$ расширяются (рис. 1.1, б). При $T > T_{пл}$, когда кристалл плавится в жидкость, максимумы $W(x)$ наблюдаются лишь в положениях ближайших молекул (рис. 1.1, в). Это свидетельствует о том, что в жидкостях имеет место лишь *ближний трансляционный порядок*. На больших расстояниях x максимумы $W(x)$ исчезают. Это означает, что вероятность найти центр масс молекулы не зависит от x , то есть в жидкостях отсутствует дальний трансляционный порядок.

В идеальном твердом молекулярном кристалле при температурах, близких к абсолютному нулю, ориентация всех молекул в кристалле почти одинаковая, что соответствует минимуму потенциальной энергии взаимодействия удлинённых молекул. Ситуацию, когда вероятность того, что молекулы во всех узлах кристаллической решетки ориентированы почти параллельно между собой, изображено на рис. 1.2, а.

При конечных температурах молекулы колеблются около положений равновесия, а ориентация длинных осей молекул отклоняется на угол θ от направления преимущественной ориентации. Функция распределения $W(\theta)$ будет размыта тем больше, чем выше температура, но максимумы этой функции находятся в положениях, кратных постоянной решетки (рис. 1.2, б). Если эти максимумы ярко выражены на больших расстояниях, то имеет место *дальний ориентационный порядок*.

При температурах $T > T_{пл}$, когда твердый кристалл расплавится в изотропную жидкость, максимумы функции $W(\theta)$ наблюдаются лишь в положениях нескольких ближайших молекул. В таком случае говорят, что в жидкостях имеет место *ближний ориентационный порядок*. На больших расстояниях максимумы функции $W(\theta)$ исчезают (рис. 1.2, в), а это означает, что в жидкостях отсутствует дальний ориентационный порядок.

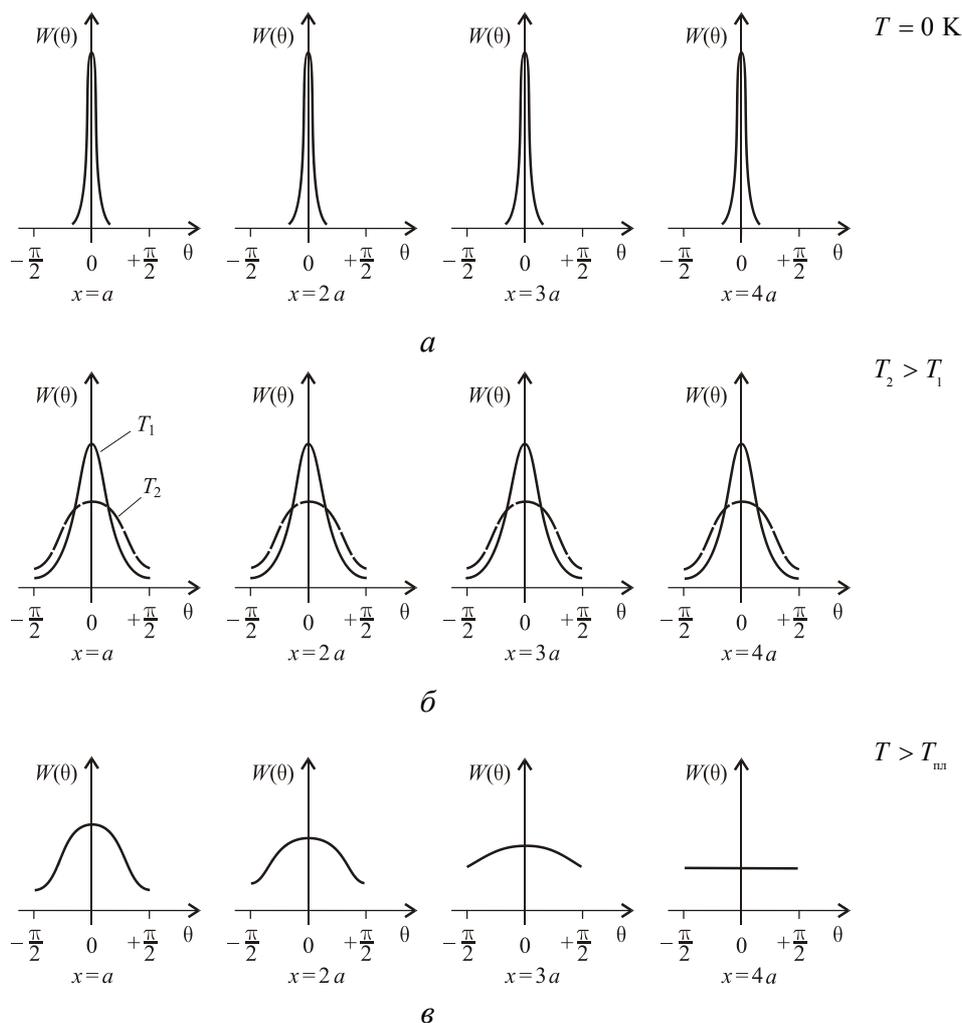


Рис. 1.2. Вероятность ориентации молекул в зависимости от угла ее отклонения от направления преимущественной ориентации молекул при разных температурах

Следовательно, в реальном трехмерном твердом молекулярном кристалле существует *трехмерный дальний трансляционный и трехмерный дальний ориентационный порядки*. В изотропной жидкости дальний трансляционный и ориентационный порядки отсутствуют. Дальним порядком определяется анизотропия свойств кристаллов. При плавлении твердого молекулярного кристалла дальний трансляционный и дальний ориентационный порядки исчезают обычно при одинаковой температуре. Однако возможна ситуация, когда это происходит при разных температурах, тогда в определенном температурном интер-

вале будет существовать промежуточная фаза с дальним ориентационным порядком, которая и является жидкокристаллической.

1.3. Межмолекулярное взаимодействие

Существование жидких кристаллов обеспечивается силами межмолекулярного взаимодействия нейтральных молекул.

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие в молекулярных кристаллах, которое обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса (дисперсионными, ориентационными (дипольными) и индукционными).

Такое взаимодействие удобно описывать потенциальной энергией, которая является функцией расстояния между молекулами: $U = U(R)$.

Между нейтральными молекулами в молекулярных кристаллах действуют несколько типов слабых сил межмолекулярного взаимодействия, которые объединяют общим названием «силы Ван-дер-Ваальса». Рассмотрим классическое объяснение сил Ван-дер-Ваальса.

Возможны разные варианты межмолекулярных взаимодействий. Если в молекуле при отсутствии внешнего электрического поля «центр масс» положительных зарядов смещен относительно «центра масс» отрицательных зарядов, то такая молекула имеет постоянный электрический момент μ , который называют дипольным моментом, а молекулу – дипольной. Величина дипольного момента равняется $\mu = ql$, где l – плечо диполя (расстояние между центрами разноименных зарядов). Вещества с дипольными молекулами называют полярными.

Если одна молекула имеет постоянный дипольный момент, то она вызывает смещение зарядов в соседней молекуле, вследствие чего возникает сила притяжения между постоянным и наведенным диполями. Такое взаимодействие называют *индукционным*, а энергия этого взаимодействия изменяется пропорционально R^{-6} : $U_i \sim \mu_1 \alpha_2 R^{-6}$, где α – поляризуемость молекулы.

Если в нейтральной молекуле электрический заряд распределен симметрично, то она не имеет постоянного дипольного момента. При классическом рассмотрении можно считать, что средний во времени дипольный момент будет равняться нулю, но молекула при этом имеет отличный от нуля мгновенный дипольный момент. Этот мгновенный диполь индуцирует в соседней молекуле наведенный дипольный момент. Взаимодействие мгновенного и индуцированного диполей называют *дисперсионным*, а сами силы – дисперсионными. Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна произведению поляризуемостей обеих взаимодействующих молекул: $U_d \sim \alpha_1 \alpha_2 R^{-6}$. Энергия дисперсионного взаимодействия обычно больше энергии индукционного взаимодействия. Особенностью дисперсионных сил является их аддитивность, то есть на взаимодействие между двумя молекулами не влияют соседние молекулы.

Как индукционные, так и дисперсионные силы зависят от поляризуемости молекул. Но если энергия индукционного взаимодействия пропорциональна поляризуемости лишь поляризованной молекулы, то энергия дисперсионного взаимодействия – произведению поляризуемостей обеих взаимодействующих молекул. В молекулярно-статистической теории жидких кристаллов, которая объясняет спонтанную ориентационную упорядоченность молекул в мезофазе, заложен механизм ориентации молекул дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями.

Если взаимодействуют две дипольные молекулы, то на небольших расстояниях они ориентируются в пространстве так, чтобы положительные полюса одних диполей смыкались с негативными полюсами других, то есть взаимодействие происходит электростатическими силами. Такое взаимодействие называют *ориентационным*, или *диполь – дипольным*. При этом возможны два варианта попарной взаимной ориентации молекул: или антипараллельная, или цепочкой «плюс» к «минусу». В жидких кристаллах расположение антипараллельное. Энергия ориентационного взаимодействия определяется формулой: $U_{op} \sim \mu_1 \mu_2 R^{-6}$.

Тепловое движение нарушает идеальную ориентацию молекул и равновесие устанавливается при усредненном взаимном расположении. Величина взаимодействия зависит от взаимной ориентации молекул. При определенных условиях удлинённым молекулам в определенном температурном интервале энергетически выгодно сохранять приблизительно параллельную ориентацию в жидком фазовом состоянии.

Существенную роль в образовании мезофазы играют, кроме ван-дер-ваальсовых сил, стерические силы отталкивания, которые действуют между удлинёнными молекулами. Самым важным фактором, который влияет на способность молекул образовывать жидкокристаллическую фазу, является их асимметрическая (например, удлинённая) форма. Если, например, систему образуют жесткие удлинённые стержни, то при большой плотности они даже при отсутствии любых сил взаимодействия, кроме сил отталкивания, которые препятствуют их взаимному проникновению, способны образовать упорядоченную систему с ориентационным порядком (как спички в коробке). Эти силы называют стерическими силами отталкивания. В теории жестких стержней было доказано, что даже одни стерические силы отталкивания между стержнями могут обеспечить существование жидкокристаллической фазы. В современной молекулярно-статистической теории жидких кристаллов считается, что основными силами, которые обеспечивают образование мезофазы, являются дисперсионные силы притяжения и стерические силы отталкивания. Другие силы взаимодействия тоже проявляются в жидких кристаллах, но в более тонких эффектах.

Фазовое состояние вещества, а следовательно, и мезоморфное состояние, определяется соотношением потенциальной энергии взаимодействия молекул U и средней кинетической энергии колебательного движения \bar{W}_k . В твердом кристаллическом состоянии $\bar{W}_k \ll U$. Плавление кристалла начинается при условии, когда $\bar{W}_k \approx U$. В жидком кристалле вследствие удлинённой формы молекул с жестким скелетом и подвижными концевыми группами энергия взаимодействия не-

равномерно распределена вдоль молекулы. Неравномерно распределены в молекулах и тепловые колебания атомов или фрагментов молекул. Для разных фрагментов молекулы условие плавления кристалла – $\bar{W}_k \approx U$ выполняется при разных температурах. Например, в смектических жидких кристаллах на концах молекулы выполняется условие $\bar{W}_k \approx U$, а посередине молекулы – $\bar{W}_k < U$. Поэтому сначала «плавятся» концы молекул, а их середины еще удерживаются между собой, образуя смектические молекулярные слои. А уже при более высокой температуре, когда выполняется условие $\bar{W}_k \approx U$ для средних фрагментов молекул, начинается ориентационное плавление – переход в изотропную жидкость при температуре просветления t_i (или переход смектика в нематическую или холестерическую мезофазу). В нематической мезофазе условие – $\bar{W}_k \approx U$ выполняется «по всей молекуле» – промежуточный статистический минимум энергии взаимодействия сохраняется за счет параллельного расположения удлинённых молекул.

Параллельное расположение молекул в мезофазе соответствует более плотной упаковке молекул, чем при хаотичной ориентации, которая имеет место в изотропной жидкости. Этот сугубо геометрический фактор допускает, что для жидкокристаллического состояния характерны несколько минимумов энергии упаковки, промежуточные между значениями энергии взаимодействия для твердых кристаллов и изотропных жидкостей.

1.4. Жидкокристаллическое состояние вещества

Законы термодинамики допускают существование двух состояний сконденсированного вещества: твердого и жидкого. Эти же законы предусматривают существование переохлажденных жидкостей, которые по сути являются твердыми жидкостями (стекло и другие аморфные вещества). Аморфное вещество является твердым телом со

структурой жидкости, что не вызывало никаких возражений. Однако термина «жидкий кристалл», который является антиподом аморфного вещества (жидкость со структурой кристалла), физики продолжительное время не принимали. Поэтому существование жидких кристаллов было признано лишь через несколько десятилетий со времени их открытия.

Жидкие кристаллы – вещества, которые сочетают одновременно свойства жидкости и твердого кристалла.

Они, как и обычные жидкости, текучи, приобретают форму сосуда, образуют капли, втягиваются в капилляры и вместе с тем имеют анизотропию физических свойств, характерную для твердых кристаллов. Кроме того, жидкие кристаллы имеют ряд специфических признаков, которые характерны лишь для них и отсутствуют как в твердых телах, так и в обычных жидкостях.

Состояние вещества с описанными двойственными свойствами называют *жидкокристаллическим, мезоморфным*, или просто *мезофазой* (греч. «mesos» – промежуточный), что означает промежуточную фазу. Хотя наиболее употребляемый термин для определения этого состояния вещества является «жидкий кристалл», используют и другие – текучий кристалл, анизотропная жидкость. Вещества, способные образовывать жидкокристаллическую фазу (мезофазу), называют *мезогенами*. Они встречаются среди органических веществ, молекулы которых имеют ярко выраженную анизометрическую форму (удлиненную или плоскую), поэтому характер их расположения в пространстве определяется трансляционной и ориентационной упорядоченностью. Следовательно, жидкокристаллическое состояние не является универсальным для всех веществ. Под жидким кристаллом понимают мезоген, который находится в мезоморфном состоянии, а также смесь мезогенов.

Жидкие кристаллы разделяют на две группы: термотропные и лиотропные. *Термотропные жидкие кристаллы* – это органические вещества, которые образуют мезофазу при плавлении твердого кристалла и существуют в определенном интервале температур. Они

являются наиболее изученными и нашли широкое техническое применение. *Лиотропные жидкие кристаллы* образуются при растворении некоторых органических веществ в полярных растворителях и существуют в определенном интервале концентраций. Такие жидкие кристаллы распространены в живых организмах.

Термотропную мезофазу можно получить, например, плавлением некоторых твердых молекулярных кристаллов в пробирке. При этом образуется мутная, оптически неоднородная жидкость, которая является неориентированным жидким кристаллом (поликристаллом), состоящим из большого количества микрокристалликов со спонтанной оптической анизотропией, оптические оси которых беспорядочно ориентированы в пространстве. Однако наблюдать жидкие кристаллы наиболее удобно в поляризованном свете, например, используя поляризационный микроскоп. Исследуемый препарат для таких наблюдений размещают между предметным и покровным стеклышками (в плоский капилляр), обеспечив возможность его нагревания. В процессе нагревания мезогена на предметном столике поляризационного микроскопа можно наблюдать за ходом фазовых переходов. В поляризационный микроскоп при скрещенных поляризаторе и анализаторе можно увидеть жидкий кристалл, который имеет вид разных ярко окрашенных картинок, которые называют *текстурами*. Жидкий кристалл легко отличить от твердого кристалла за текучестью и овальностью его форм.

Специальной обработкой твердых поверхностей, которые ограничивают жидкий кристалл, можно получить жидкий монокристалл, в котором молекулы однородно ориентированы по всему объему. Такой монокристалл является оптически однородной, практически прозрачной одноосной средой, в которой оптическая ось обычно совпадает с направлением преимущественной ориентации молекул. Направление преимущественной ориентации молекулы принято определять единичным вектором L , который называют *директором* (оптическая ось совпадает с направлением директора лишь у отдельных типов жидких кристаллов). Лишь в жидких монокристаллах проявляется анизотропия их физических свойств и наиболее выразительно – двойное лучепреломление.

Анизотропия физических свойств жидких кристаллов (механических, электрических, магнитных, оптических и других) является следствием определенной упорядоченности в расположении молекул в пространстве. Классификация мезофаз, связанная с типом упорядоченности молекул, была проведена за видом их текстур, которые наблюдаются в поляризационный микроскоп, и подтверждена рентгеноструктурными методами. По этой классификации группу термотропных жидких кристаллов составляют нематические (НЖК), холестерические (ХЖК) и смектические (СЖК). Их называют, соответственно, нематиками, холестериками и смектиками.

Для *нематиков* характерным является наличие дальнего ориентационного порядка и отсутствие дальнего трансляционного порядка (свободное перемещение центров масс молекул в пространстве). Молекулы нематика свободно вращаются вокруг длинных (а иногда и коротких) осей. Если молекулы полярные, то они попарно ориентированы противоположно друг другу, обеспечивая неполярность всей системы. Расположение положений центров масс молекул нематика и их ориентация изображено на рис. 1.3. При наблюдении неориентированного нематика в поляризационный микроскоп можно увидеть текстуру с системой нитей, которые являются оптическим изображением дефектов ориентации молекул жидкого кристалла. Отсюда происходит и название «нематичный жидкий кристалл» (от греч. *нема* – нить).

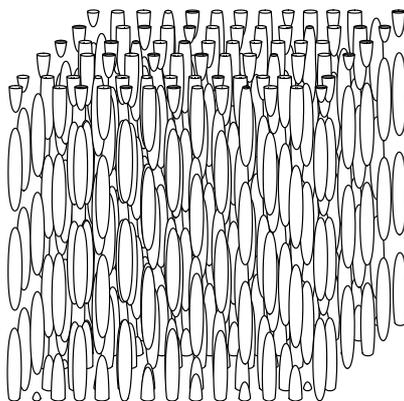


Рис. 1.3. Расположение молекул в нематиков

Холестерики также характеризуются дальним ориентационным порядком и отсутствием дальнего трансляционного порядка. Это означает, что на молекулярных расстояниях (сотни ангстрем) молекулярная упаковка холестерика ничем не отличается от упаковки молекул нематика. Однако молекулы холестерика являются оптически активными (имеют свойство вращать плоскость поляризации света), что предопределяет макроскопическую закрученность структуры. Направление преимущественной ориентации молекул (директор) системно меняет свою ориентацию при перемещении от слоя к слою, образуя в пространстве спираль с пространственным периодом P (рис. 1.4). Это свидетельствует о периодичности структуры и объясняет связанные с ней специфические оптические свойства холестерика.

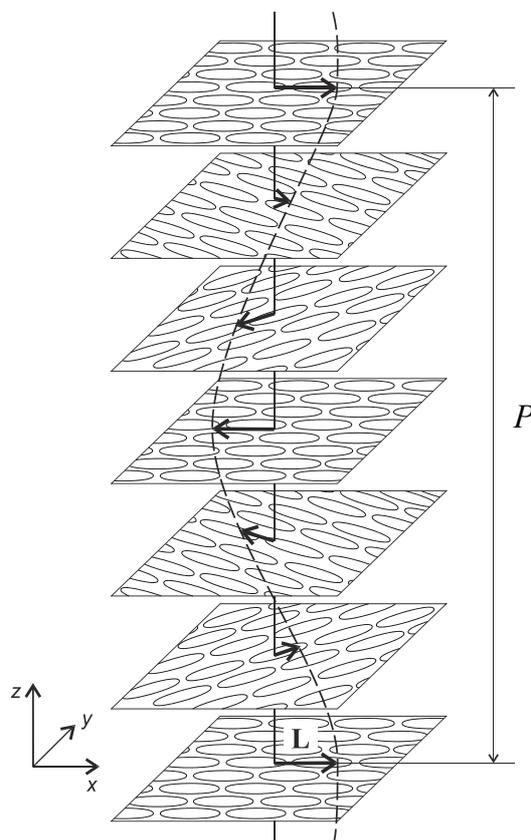


Рис. 1.4. Расположение молекул в холестериках

Термодинамически холестерик очень подобный нематику, поскольку энергия закручивания составляет лишь небольшую часть (по-

рядка 10^{-5}) общей энергии, связанной с параллельной упаковкой молекул. К тому же не выявлено ни одного химического соединения, которое бы при изменении температуры испытывало фазовый переход $\text{НЖК} \rightleftharpoons \text{ХЖК}$.

Поэтому холестерик часто рассматривают как разновидность нематика. Название «холестерик» возникло вследствие того, что первыми с открытых мезогенов этого типа были эфиры холестерина.

Холестерики вследствие спиральной закрученности структуры имеют уникальные оптические свойства: аномально высокую оптическую активность и способность селективно отражать свет в видимой области спектра. Шаг холестерической спирали легко изменяется в зависимости от концентрации примесей, внешнего давления, температуры, электрического или магнитного полей и других внешних факторов. Вследствие зависимости шага спирали холестерика от температуры длина волны селективно отраженного света также зависит от температуры. Этим объясняется изменение цвета холестерика с изменением температуры в сравнительно узком интервале. Это свойство холестерика нашло широкие применения, связанные с измерением температуры в дефектоскопии, медицине, для визуализации изображений в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра и других областях.

Смектики характеризуются дальним ориентационным и одномерным дальним трансляционным порядком. В них слоистая структура, но в пределах смектического слоя молекулы имеют разную степень упорядоченности. Смектикам присуща высокая текучесть вдоль слоев, но ведут себя они почти как твердые тела в перпендикулярном к слоям направлении. За структурой и свойствами смектики наиболее близки к твердым кристаллам. При изменении температуры часто наблюдаются фазовые переходы типа $\text{СЖК} \rightleftharpoons \text{НЖК}$ или $\text{СЖК} \rightleftharpoons \text{ХЖК}$. В отличие от нематиков и холестериков смектики имеют ряд модификаций.

В смектике *A* длинные оси молекул перпендикулярны к плоскости слоя, кроме того, в слое отсутствует трансляционный порядок (рис. 1.5). Смектик *A* является оптически одноосным.

Выявлены и другие модификации смектической мезофазы, которые имеют довольно высокую степень упорядоченности, наиболее близкую к упорядоченности твердого кристалла.

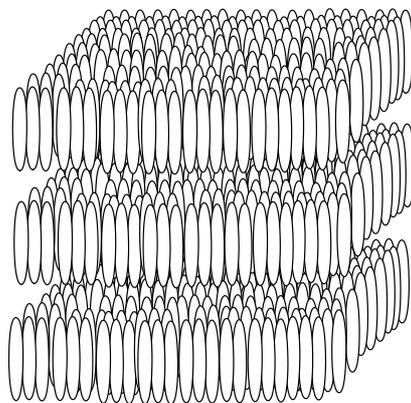


Рис. 1.5. Расположение молекул в смектиках А

Происхождение названия «смектический жидкий кристалл» связано со сходством молекулярной упорядоченности смектика и мыльной пленки. Греческое слово «смегма» означает мыло.

Большинство жидких кристаллов состоит из молекул цилиндрической (палочкообразной) формы. Их называют *каламытными жидкими кристаллами* (греч. *kalamos* – тростина), или *каламытиками*. Каламытные нематики являются оптически анизотропными одноосными положительными средами, в которых существует дальний ориентационный порядок в расположении длинных осей молекул. Вторым типом термотропных жидких кристаллов состоит из молекул дискообразной формы. Их называют *дискоидными жидкими кристаллами*, или *дискотиками*. Они были открыты в 1977 г. индийским физиком С. Чандрасекаром. Дискообразные молекулы дискотиков имеют центральный плоский фрагмент, окруженный длинными периферийными алкильными цепями. Эти молекулы объединяются в длинные нити. Поэтому дискотики можно представить как систему длинных нитей, которые образуют двумерную пространственную решетку в пер-

пендикулярной к нитям плоскости. В каждой отдельной нити центры масс молекул расположены хаотически, а нити могут свободно скользить одна относительно другой, как в жидкости. Дискотики являются оптически анизотропными одноосными негативными средами в которых существует дальний ориентационный порядок в расположении нормалей к плоскости дисков.

Благодаря двойственности свойств (текучесть, анизотропия) жидкие кристаллы чрезвычайно чувствительны к внешним воздействиям: электрического и магнитного полей, температуры, примесей, механического действия и т.п. Энергия, необходимая для деформации жидкого кристалла, настолько мала, что минимальное возмущение вызванное, например, порошинкой, заметно искажает его структуру.

Самой важной из анизотропий является оптическая, которая характерна для всех типов жидких кристаллов. Нематики – оптически одноосные положительные кристаллы, в которых наблюдается двойное лучепреломление, которым легко управлять действием электрического или магнитного полей малой мощности. Из практической точки зрения наиболее важными являются электрооптические эффекты, вызванные действием электрического поля. Электрооптические эффекты в нематиках применяют, например, в дисплеях или в плоских экранах телевизоров.

Жидкокристаллические экраны имеют существенные преимущества: потребляют малую мощность, работают при низких напряжениях, не излучают вредного люминесцентного света, избавляют пользователя действия статических электрических полей, имеют малые габариты, относительно недорогие. Эти дисплеи не излучают, а модулируют внешний свет, в т.ч. солнечный. Цветное изображение – высококонтрастное. Как уникальные электрооптические материалы, жидкие кристаллы дают возможность более рационально решать разные технические задачи, а иногда они незаменимы.

1.5. Становление и развитие физики жидких кристаллов

Первые исследования жидких кристаллов начались еще в XIX ст. Условно можно выделить четыре этапа развития исследований жидких кристаллов.

1. Этап признания факта существования жидких кристаллов и борьбы за приоритет у их открытия (1888–1925). Впервые жидкокристаллическое состояние вещества обнаружил и описал профессор Львовского университета Юлиан Планер (1827–1881) в 1861 г., однако его работы не привлекли к себе внимания научной общественности. Открытие жидких кристаллов связывают с именами других ученых. В 1888 г. австрийский ботаник и химик Фридрих Рейнитцер (1857–1927), наблюдая за процессом плавления бензойно-кислого холестерина – холестерилбензоата, обнаружил, что это вещество плавится в две стадии: при 145,5 °С твердый холестерилбензоат переходит в мутный, но полностью жидкий расплав, который при нагревании до 178,5 °С превращается в прозрачную жидкость. Кристаллизация этого вещества при охлаждении также проходила в две стадии при тех самых температурах. При этом препарат, который охлаждался, менял окраску. Результаты своих наблюдений Ф. Рейнитцер описал в научном журнале, но для более детальных исследований свои препараты он прислал немецкому физику-кристаллографу Отто Леману (1855–1922). С помощью поляризационного микроскопа О. Леман установил, что мутный расплав является однородным за фазовым состоянием и оптически анизотропным. Аналогичное поведение он обнаружил и среди других органических соединений, таких как азоксианизол, азоксифенетол, этиловый эфир азоксибензойной кислоты и др. Всестороннее исследование этих веществ дало возможность О. Леману установить, что все они в определенном температурном интервале, будучи текучими, сохраняют анизотропию физических свойств. О. Леман впервые предложил и название этому состоянию вещества – жидкокристаллическое, а веществам, которые имеют такое состояние, – жидкие кристаллы.

Однако сам факт существования жидкокристаллического состояния и его противоречивое название утверждались в науке свыше трех десятилетий. Некоторые ученые пытались доказать, что эти вещества сильно рассеивают свет вследствие образования при плавлении эмульсий, то есть мелких кристалликов, взвешенных в жидкости, и предполагали, что оптическая анизотропия имеет место в двухфазной неоднородной системе. Однако многочисленные исследования ученых и прежде всего О. Лемана доказали, что жидкокристаллическое состояние реально существует и является самостоятельным термодинамически стабильным состоянием вещества – промежуточным между твердым и жидким фазовыми состояниями.

Основной заслугой О. Лемана в утверждении факта существования жидких кристаллов является удачный выбор методик их исследований, которые мало отличаются от современных, и полученный благодаря ним богатый экспериментальный материал, а также последовательность в отстаивании этого факта. Для кристаллографических научных исследований О. Леман создал поляризационный микроскоп, впервые оснастив его нагревателями для исследований кристаллооптическими методами фазовых и полиморфных преобразований, обнаружил во многих органических кристаллах температурные полиморфные преобразования и исследовал полиморфизм жидких кристаллов, установив полиморфные модификации некоторых мезогенов, связанные с разным кристаллическим строением. Также обнаружил высокое значение двойного лучепреломления в исследуемых жидких кристаллах (порядка 0,3), которое в 5–7 раз больше, чем у твердых кристаллов. Он впервые сфотографировал микроскопические картинки жидких кристаллов (текстуры) и обнаружил влияние на мезофазу электрического поля. О. Леман предположил, что анизотропия жидких кристаллов обусловлена анизометрией самых молекул, обратив внимание на то, что молекулы мезогена имеют удлиненную форму и что возможно ориентационное упорядочение анизометрических молекул, которое является причиной физической анизотропии. Он впервые сформулировал главный признак кристалла, который признан совре-

менной кристаллофизикой, – анизотропию свойств и однородность.

Пионерские работы Ф. Рейнитцера и О. Лемана в этом направлении получили заслуженно высокую оценку научной общественности, и этих ученых справедливо считают авторами открытия жидких кристаллов.

Идеи О. Лемана о существовании жидких кристаллов имели многих сторонников. Так, немецкий физик Рудольф Шенк (1870–1965) еще в конце XIX ст. на основе своих исследований утверждал, что причиной анизотропии жидких кристаллов является закономерная ориентация их молекул, а сами жидкие кристаллы – реально существующая термодинамически стабильная фаза. Немецкий химик Даниэль Форлендер (1867–1941) установил связь химической формы молекул со способностью вещества образовывать жидкокристаллическую фазу и определил критерии молекулярного строения, без которых жидкокристаллическое состояние не может быть реализованным.

Однако многие ученые отрицали существование жидкокристаллической фазы. Среди них Г. Тамман, Г. Квинке, Е. Бозе, Ю. Вульф. Они придерживались эмульсионной гипотезы, хотя большинство эмульсий со временем испытывают расслоение, а жидким кристаллам это не свойственно. Поскольку дискуссии относительно идеи реальности существования жидких кристаллов были весьма бурными, создали специальную комиссию, в состав которой вошли авторитетные ученые во главе из Я. Вант-Гоффом. Эта комиссия проблемы не решила, но финансирование научных исследований О. Лемана было приостановлено.

Исследовал жидкие кристаллы также известный кристаллофизик и кристаллограф Юрий (Георгий) Вульф (1863–1925), который родился в г. Нежине Черниговской губернии (ныне – Черниговская область). На экспериментах с жидкими кристаллами он пытался доказать, что исследуемые вещества являются гетерогенными системами, которые образуются при разложении твердых кристаллов в процессе плавления. Свою точку зрения Ю. Вульф изложил в статье, опубликованной в научно-методическом журнале «Физика» (1924). Представив основные экспериментальные факты разных исследователей, описав все свойства жидких кристаллов, пришел к выводу, в котором поставил под сомнение возможность существования анизо-

тропных жидкостей с однородным агрегатным состоянием вещества, то есть факт существования жидких кристаллов в нынешнем понимании этого понятия. После этой статьи Ю. Вульф жидкими кристаллами больше никогда не занимался.

Российский физик Анатолий Млодзеевский (1883–1959) сначала принял точку зрения Ю. Вульфа. Он приблизился к открытию лиотропных жидких кристаллов, однако, не будучи убежденным в существовании жидких кристаллов, не сделал этого открытия. Чуть позже А. Млодзеевский, приняв точку зрения О. Лемана, в своем учебнике по молекулярной физике несколько параграфов посвятил свойствам жидких кристаллов.

2. Этап медленного накопления экспериментального материала и создания первых теорий (1925–1965). Существенный вклад в утверждении факта существования жидких кристаллов сделали Д. Форлендер и его ученики. Они синтезировали сотни новых жидких кристаллов среди органических веществ разного класса и доказали тесную связь между анизотропией жидких кристаллов и химическим строением их молекул; установили, какие типичные структурные фрагменты молекул содействуют возникновению анизотропной фазы в жидком состоянии, и доказали связь анизотропной формы молекул (удлиненная форма) с анизотропией самого жидкого кристалла. Д. Форлендер обнаружил в жидкокристаллической фазе некоторых веществ с одинаковым химическим строением молекул по несколько полиморфных модификаций (полиморфизм), доказав при этом, что при фазовых преобразованиях химическое строение молекул не меняется. Результаты экспериментальных исследований Д. Форлендера и его учеников неопровержимо подтвердили точку зрения О. Лемана о реальности существования жидких кристаллов как термодинамически стабильных фаз.

О масштабах научных исследований Д. Форлендера свидетельствует тот факт, что под его руководством в университете г. Галле было выполнено 85 докторских диссертаций по жидким кристаллам. Работы научной школы Форлендера окончательно поколебали позиции противников жидких кристаллов и развеяли сомнения относительно

возможности их существования. Таким образом, еще в первой половине XX ст. было доказано существование пятого – жидкокристаллического – агрегатного состояния вещества наряду с твердым, жидким, газообразным и плазмой.

Основные достижения в установлении надмолекулярной структуры жидких кристаллов принадлежат французскому физику Жоржу Фриделю (1865–1933). Приняв точку зрения Д. Форлендера об удлинённых молекулах, он доказал, что причиной анизотропии жидких кристаллов является спонтанная ориентационная упорядоченность удлинённых молекул вследствие их специфического взаимодействия. Он также дал другое название жидким кристаллам – мезофаза (промежуточная фаза), или мезоморфное состояние. На основе исследований текстур жидких кристаллов и изучения их смесей предложил классификацию жидких кристаллов, разделив их на два класса – нематические и смектические. Среди нематических жидких кристаллов выделил собственно нематики – оптически положительные анизотропные жидкости с нитевидными текстурами и холестерики – оптически негативные анизотропные жидкости, способные образовывать плоскую текстуру Гранжана (Франсуа Гранжан был сотрудником Ж. Фриделя). Зачисление нематиков и холестериков к одному классу он обосновал общими признаками, а также тем, что нематическая и холестерическая фазы никогда не переходят одна в другую на температурной шкале. Ученый детально исследовал отличия в свойствах нематиков и холестериков, установив способы преобразования конфокальной текстуры на окрашенную плоскую и обнаружил ее сильную оптическую активность. Он также объяснил причины окраски плоской текстуры и обнаружил изменение знака оптической активности на длине волны максимального отражения света от этой текстуры. Принадлежность смектиков к отдельному классу Ж. Фридель обосновал существенными отличиями их от нематиков и слоистостью структуры, которая проявлялась даже в макроскопическом масштабе: на свежесколотых слюдяных пластинках легко образуются ступенчатые капли смектика, в которых слои легко скользят один по другому.

Терминология и классификация жидких кристаллов, предложенные Ж. Фриделем, утвердились в науке о жидких кристаллах и практически не изменились по сей день, развиваясь лишь в некоторых деталях. Это является свидетельством того, что научные достижения Ж. Фриделя заложили основы современной физики жидких кристаллов. Лишь Д. Форлендер не принял ни его терминологии, ни классификации.

Фундаментальный вклад в развитие физики жидких кристаллов внёс российский физик Всеволод Фредерикс (1885–1943) и его ученики в конце 20-х – в начале 30-х годов XX ст. Они исследовали влияние магнитных и электрических полей на ориентацию жидких кристаллов и доказали, что ориентация жидких кристаллов в магнитном поле происходит вследствие диамагнитной анизотропии, а причина ориентации жидкого кристалла электрическим полем связана с диэлектрической анизотропией. Ученые установили также пороговый характер переориентации жидких кристаллов во внешних полях. Впервые выявленные ими электрогидродинамические неустойчивости в нематиках заново были описаны в начале 60-х годов XX ст. и получили название доменов Капустина – Вильямса.

Исследования В. Фредерикса и его последователей относительно действия магнитных и электрических полей на ориентацию жидких кристаллов заложили основы магнито- и электрооптики жидких кристаллов. Процессы переориентации жидкого кристалла магнитным (или электрическим) полем в мировой литературе называют переходами Фредерикса.

Одновременно с экспериментальными исследованиями развивалась и теория жидких кристаллов. Первой теорией жидкокристаллического состояния, которая базировалась на идее диполь-дипольного взаимодействия молекул, была теория роев немецкого физика Эмиля Бозе (1874–1911). Ее усовершенствовал немецкий физик Макс Борн (1882–1970), который свою теорию мезоморфного состояния выстроил аналогично теории магнетизма П. Ланжевена на основе представлений о самосогласованном поле Вейса. Эта теория в принципиаль-

ных вопросах не согласовывалась с экспериментом через неполный учет межмолекулярных сил и тоже осталась незавершенной.

Идеи Э. Бозе развил шведский физик Карл Озеен (1878–1944), который в 30-е годы XX ст. разработал математический аппарат теории роев и создал молекулярно-статистическую теорию мезофазы. В ней он ввел единичный вектор L , который позднее назвали директором, а также константы упругости. Фактически К. Озеен заложил основы современной теории жидких кристаллов. Его идеи развил немецкий физико-химик Ганс Цохер (1893–1965), разработавши континуальную теорию упругости жидких кристаллов. В современном виде эту теорию строго математически сформулировал английский физик Ф. Франк (теория Франка). Феноменологическую теорию жидких кристаллов было завершено в 60-е годы XX ст. Она объяснила термодинамическое состояние мезофазы и ее свойства, а также электрооптические эффекты, принятые за основу разных технических применений жидких кристаллов.

До Второй мировой войны жидкие кристаллы исследовали лишь энтузиасты. Они рассматривали их как экзотическое состояние вещества. И даже первый патент 1930 г. от британской фирмы «Маркони» на практическое применение жидких кристаллов не привлек к ним внимания. Процесс исследований в этой области к тому времени был очень медленным. Интерес к ним значительно возрос после предложений американских физиков Дж. Фергасона – измерять температуру с использованием эффекта селективного отражения света холестериками и Р. Вильямса – отображать оптическую информацию с использованием эффекта динамического рассеяния света в нематиках. В 1964 г. японская фирма SHARP выпустила калькулятор, а в 1966 г. – электронные часы на жидких кристаллах с использованием семисегментных индикаторов. И хотя к тому времени для массового внедрения жидких кристаллов в производство не было еще технологической базы, физики усматривали перспективность их исследований для практических использований в будущем. Стимулировал этот процесс и сугубо научный интерес к новой термодинамически стабильной фазе, которая сочетает свойства и жидкости, и твердого кристалла.

3. Этап бурного развития науки о жидких кристаллах (с середины 60-х годов XX ст.). Перелом в темпах исследований жидких кристаллов состоялся в конце 60-х годов. Толчком стали значительные достижения микроэлектроники, элементы которой потребляют малые мощности электроэнергии при низких приложенных напряжениях. В связи с миниатюризацией электронных изделий возникла потребность в чувствительных малогабаритных электрооптических преобразователях информации. Жидкие кристаллы оказались наиболее перспективными материалами для создания миниатюрных преобразователей оптической информации, которые бы передавали ее от электронных схем к человеку. С началом серийного выпуска экологических и недорогих жидкокристаллических индикаторов резко ускорились исследования по этой тематике во многих странах мира, свидетельством чего является рост количества публикаций. Результаты исследований начали обсуждать на систематических научных конференциях разного уровня. Это направление науки развивали ученые разных стран, которые, применив свой опыт исследований в других областях, получили важные результаты в физике жидких кристаллов. Важные результаты этого периода в развитие физики жидких кристаллов получили учёные группы по изучению жидких кристаллов г. Орсе (Франция), института жидких кристаллов при Кентском университете (США) и других коллективов. В результате интенсивных экспериментальных и теоретических исследований были объяснены основные свойства жидких кристаллов, а также многочисленные эффекты в них, которые были положены в основу многих практических применений. Завершено создание феноменологической и микроскопической теорий мезоморфного состояния, подтвержденных на большом экспериментальном материале. Все это свидетельствовало о создании современной физики жидких кристаллов. Признанием важности этого направления науки для общества было присуждение Нобелевской премии французскому физику Пьеру де Жёну (1932–2007), который внес значительный вклад в развитие физики жидких кристаллов. В этот период появились основательные монографии П. де Жёна, Л. Блинова, С. Чанд-

расекара, С. Пикина и несколько позднее – Е. Аверьянова, М. Клемана и О. Лаврентовича и др.

На протяжении этого периода получены важные для развития физики жидких кристаллов результаты в области химических технологий. Разработаны методы создания жидкокристаллических материалов из необходимыми физико-химическими характеристиками; методы получения мезогенных фрагментов и способов их соединения между собой для получения мезогенов и их композиций с широким диапазоном физико-химических свойств: термодинамических, вязкоупругих, диэлектрических, оптических, релаксационных и др.; методы управления степенью сопряжения отдельных фрагментов молекул, их полярностью (величиной постоянного продольного или поперечного дипольного момента), анизотропиями поляризуемости $\Delta\alpha$, диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$, двойного лучепреломления Δn и т.п. Решена проблема создания жидкокристаллических материалов для разных практических применений: 1) синтезировано большое количество новых мезогенов для создания специальных смесей (композиций) с оптимизированными технологическими параметрами, которые обеспечивают низкие управляющие напряжения и короткие времена переключения дисплеев в широком температурном интервале существования мезофазы; 2) созданы жидкокристаллические композиции с оптимальным набором физико-химических параметров, необходимых для реализации соответствующих электрооптических эффектов; нынешние достижения в области химических технологий дали возможность получить смеси с широким температурным интервалом жидкокристаллической фазы, включающим отрицательные температуры. Это сделало жидкие кристаллы удобным объектом и для исследований, и для практических применений; 3) созданы низкотемпературные нематические смеси с рабочим интервалом существования мезофазы от -50 до $+100$ °С; 4) запатентованы десятки наилучших жидкокристаллических материалов, перспективных для применений в промышленности.

4. Технологический этап массового внедрения достижений науки о жидких кристаллах в практику (из середины 70-х годов XX ст.). Идея создания жидкокристаллических дисплеев возникла в 60-е годы в США. Во второй половине 70-х годов начался переход от сегментных жидкокристаллических индикаторов к матричным системам при изготовлении жидкокристаллических мониторов. В таких системах используется адресация сигнала к каждой точке монитора. Переход к таким системам стал возможным с появлением планарных технологий в микроэлектронике, которые были использованы и в технологии изготовления жидкокристаллических дисплеев. Перенесение тонкопленочных технологий в индикаторную технику дало возможность автоматизировать производство не только интегральных схем, но и жидкокристаллических ячеек, что резко снизило себестоимость жидкокристаллических дисплеев. Уже в 1976 г. японская фирма SHARP продемонстрировала черно-белый плоский телевизор на жидких кристаллах с диагональю 5,5 дюйма и разрешающей способностью 160×120 пикселей. В 1988 г. она изготовила полноразмерный цветной телевизор с диагональю 36 см. Ныне промышленность серийно выпускает жидкокристаллические дисплеи с размерами по диагонали от 1,2 см до 145 см. В 2004 г. в Японии на выставке бытовой техники был выставлен самый большой к тому времени в мире цветной жидкокристаллический телевизор с диагональю 165 см. Объем матрицы этого экрана 6,22 млн. точек, а разрешающая способность – 1920×1080 пикселей.

Существенный вклад в развитие науки о жидких кристаллах внесли учёные бывшего Советского Союза. После второй мировой войны первые работы по жидким кристаллам возобновились в Институте кристаллографии АН СССР (ИКАНе) структурными исследованиями мезофазы (Б. Вайнштейн, И. Чистяков, А. Капустин). Однако наиболее интенсивно исследования жидких кристаллов начали развиваться в конце 60-х – начале 70-х годов. Научным центром этих исследований стал ИКАН, где был создан мощный коллектив по исследованию жидких кристаллов, возглавленный Л. Блиновым. Работы этого кол-

лектива стимулировали развитие разных направлений исследования жидких кристаллов и появление других научных школ. Отрасль на то время стала одной из самых модных для исследователей. На пути исследований жидких кристаллов рука об руку с физиками шли химики и биологи, которые взаимообогащали науку о жидких кристаллах. Значительно расширилась география научных школ по жидким кристаллам. В Москве жидкие кристаллы исследуют также в Московском государственном университете имени М. Ломоносова (МГУ), Физическом институте АН СССР (ФИАНе), Научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей (НИИОПиКе) и других научных организациях. Научные школы по этой тематике сформировались также в Санкт-Петербурге, Тбилиси, Красноярске, Новосибирске, Вильнюсе, Иваново и других городах. Весомый вклад в развитие жидкокристаллической науки внесли учёные этих коллективов: С. Пикин, В. Чигринов, А. Сонин, И. Компанец, В. Беляев, В. Беляков, В. Шибяев, В. Куличихин, В. Титов, Б. Болотин, А. Иващенко, М. Гребёнкин, М. Барник, В. Цветков, Е. Рюмцев, В. Мыльников, Г. Чилая, Е. Аверьянов, Г. Жаркова, П. Адоменас, Н. Усольцева, В. Севостьянов, В. Першин и др.

Работы по жидким кристаллам были отмечены двумя Государственными премиями СССР.

Первая научная школа по жидким кристаллам в Украине возникла в начале 70-х годов в г. Харькове в Институте монокристаллов. В сформированном В. Тищенком коллективе, который стал в СССР лидером из исследований холестерических жидких кристаллов, выросла плеяда физиков и химиков – А. Толмачов, Л. Лисецкий, А. Герасимов, Л. Кутуля и др.

В середине 70-х годов центр научных исследований жидких кристаллов в Украине переместился в г. Киев в Институт физики АН Украины, где начались интенсивные исследования жидких кристаллов по всем направлениям физики.

Комплексный подход к исследованиям жидких кристаллов в теоретическом (П. Томчук) и экспериментальных (М. Курик, М. Бродин,

М. Шпак, М. Соскин, С. Рябченко, О. Сарбей) отделах и обсуждение результатов этих исследований на специальном семинаре по жидким кристаллам вывели их исследования на уровень мировых достижений. Среди ведущих специалистов, которых подготовил этот коллектив – О. Лаврентович, Ю. Резников, Б. Лев, С. Шияновский, А. Ковальчук, В. Назаренко, В. Пергаменщик и др.

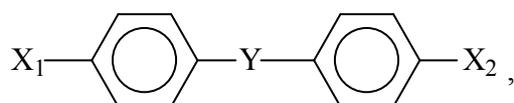
В Киеве жидкие кристаллы исследуют также в Институте физики полупроводников НАН Украины (В. Сорокин), Институте ядерных исследований НАН Украины (В. Сугаков), Институте высокомолекулярных соединений НАН Украины (В. Цукрук) и в Национальном университете имени Тараса Шевченко (В. Решетняк). Научные школы по жидкокристаллической тематике сформировались также во Львове (З. Готра), Одессе (А. Галатина) и Чернигове (Н. Гриценко).

В обобщении достижений отечественных ученых важную роль сыграла VI Всесоюзная конференция по жидким кристаллам, посвященная 100-летию их открытия, которая состоялась в Чернигове в 1988 г. В работе этой конференции приняли участие свыше 400 ученых из разных республик Советского Союза.

1.6. Молекулярная структура жидких кристаллов

Жидкокристаллическое состояние обнаружено лишь среди органических веществ – как природных, так и синтезированных. Их известно несколько десятков тысяч. Молекулы веществ, предрасположенных к образованию мезофазы, должны быть анизометрическими, то есть иметь геометрически анизотропную форму: палочкообразную или дискообразную. Жидкие кристаллы с дискообразными молекулами (дискотики) ныне не нашли применения и изучены мало. Жидкие кристаллы с палочкообразными (удлиненными) молекулами, то есть каламитики, должны характеризоваться стабильностью в сохранении анизометрии, то есть иметь жесткий скелет. Жесткость им обеспечивают бензольные кольца и сопряженные электронные связи в структу-

ре молекулы, где вместо бензольных могут быть нафталиновые фрагменты. Положительными факторами для образования мезофазы является анизотропия электронной поляризуемости молекул и наличие в них постоянных дипольных моментов. Тенденция к образованию жидкокристаллического состояния усиливается при наличии у молекул довольно гибких концевых групп. Жесткость скелета и гибкость концевых групп обеспечивают существование стерических взаимодействий стержнеобразных молекул и, как следствие, ориентационной упорядоченности и текучести. Обобщенная формула молекулы мезогена палочкообразной формы имеет такую структуру:



где концевые группы X_1 и X_2 а также центральный жесткий фрагмент Y могут иметь разнообразнейшее химическое строение. Некоторые из них приведены в табл. 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

Наиболее распространенные центральные группы

Название группы	Структурная формула
Азометины (основания Шиффа)	$-\text{CH}=\text{N}-$
Азоксигруппы	$-\text{N}=\text{N}-$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
Азогруппы	$-\text{N}=\text{N}-$
Ацетилены (толаны)	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
Олефины (стильбены)	$-\text{CH}=\text{CH}-$
Дибензолы	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Нитроны	$-\text{CN}=\text{N}-$ $\quad \quad \quad \downarrow$ $\quad \quad \quad \text{O}$
Дибензальзины	$-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$

Склонность образовывать мезофазу большая у тех веществ, молекулы которых содержат больше бензольных колец. Это, как прави-

ло, высокотемпературные жидкие кристаллы. Центральный фрагмент Y влияет на температуру просветления (переход в изотропную жидкость), а концевые группы X_1 и X_2 – на температуру плавления твердого кристалла. Так, бутильная группа $—C_4H_9$ содействует образованию низкотемпературных жидких кристаллов.

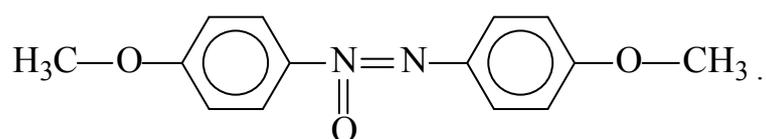
Таблица 1.2

Наиболее распространенные концевые группы

Название группы	Структурная формула
Метильная	$—CH_3$
Бутильная	$—C_4H_9$
Алкильная	$—(CH_2)_n—CH_3$
Алкилокси	$—O—(CH_2)_n—CH_3$
Циано	$—CN$
Нитро	$—NO_2$
Галогены	$—F, —Cl, —Br$

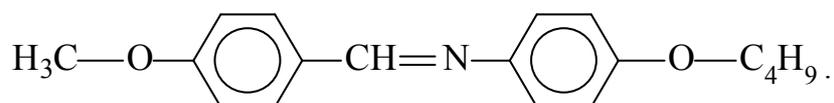
Классы органических веществ, способных образовывать мезофазу, разнообразнейшие. Примерами могут быть ароматические соединения с бензольным или нафталиновым скелетом, алифатические вещества, эфиры холестерина.

Параазоксианизол (ПАА) имеет такую химическую формулу:



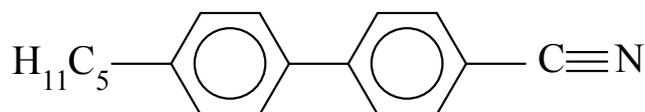
Это нематик с температурным интервалом существования жидкокристаллической фазы $116 \div 136$ °С. Молекулу можно рассматривать как твердый стержень длиной 20 Å и толщиной 5 Å.

Более низкотемпературным нематиком является *n*-метоксибензильден-*n*-бутиланилин (МБА), химическая формула которого имеет вид:



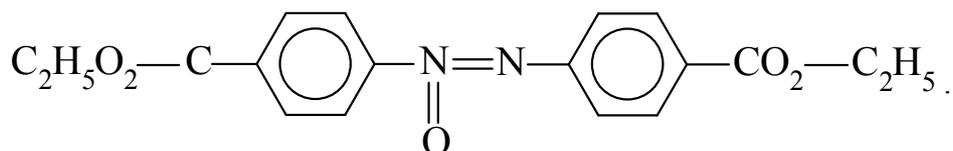
Температурный интервал мезофазы МББА составляет 21÷47 °С.

Довольно исследованным нематиком является 4'-*n*-пентил-циано-бифенил (5ЦБ):



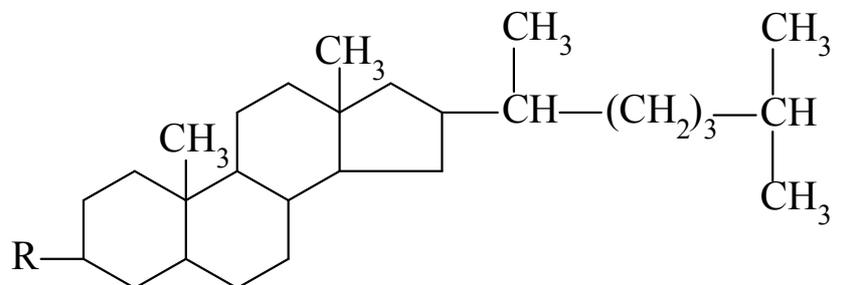
с температурным интервалом мезофазы 22÷35 °С. Этот нематик принадлежит к классу цианобифенилов, которые являются довольно стабильными соединениями, имеют высокие оптическую и диэлектрическую анизотропии и стали важными материалами, которые используются в технологии жидкокристаллических дисплеев. Большой продольный дипольный момент в этих нематиков обеспечивает концевая цианогруппа.

Типичным примером смектического жидкого кристалла является этиловый эфир параазоксибензойной кислоты с химической формулой такого вида:



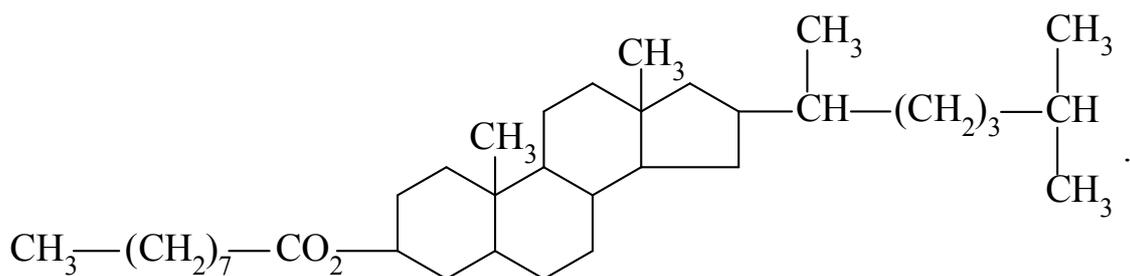
Температурный интервал смектической мезофазы этого эфира составляет 114÷120 °С.

Классическими примерами веществ, которые образуют холестерическую мезофазу, являются эфиры холестерина (отсюда и название холестерических жидких кристаллов). Общая формула эфира холестерина такая:



где R – (CO₂—C_nH_{2n+1}) – алкильная цепочка, то есть группа, которая замещает атом водорода в молекуле холестерина. Одним из ярчайших

представителей эфиров холестерина является холестерилпеларгонат (холестерилнонаноат) с такой химической формулой:



Этот эфир находится в мезофазном состоянии в температурном интервале $78 \div 91$ °С.

Гомологический ряд эфиров холестерина является наиболее исследованным среди термотропных холестеричных жидких кристаллов. Однако некоторые холестерические жидкие кристаллы не принадлежат к эфирам холестерина. Так, высокотемпературным холестериком является *n*-пентафенил с такой химической формулой:



Температурный интервал холестерической мезофазы для этого соединения составляет $401 \div 445$ °С.

Холестерическую мезофазу образуют хиральные молекулы. Если удлиненные молекулы несимметричны, то есть по форме не совпадают со своим зеркальным отображением, то их называют *хиральными*. Хиральные молекулы являются оптически активными (такими, которые вращают плоскость поляризации света) и, как правило, образуют холестерическую мезофазу. В некоторых случаях хиральные молекулы образуют хиральную нематическую или хиральную смектическую мезофазы. Хиральность молекуле придают асимметрические боковые фрагменты или закрученность самой молекулы. Так, у эфиров холестерина хиральным центром является асимметрический атом углерода в структуре молекулы. Симметричные молекулы совпадают по форме со своим зеркальным отображением и называются ахиральными. В таких молекулах отсутствует оптическая активность, и они могут образовывать или нематическую, или смек-

тическую мезофазу. Как модель молекулы в этом случае принимают твердый стержень, хотя цилиндрическая симметрия в большинстве мезогенных молекул отсутствует. Выбор такой модели оправдан вследствие свободного вращения молекул вокруг их длинных осей.

Холестерическую мезофазу можно образовывать и с нематической фазы, введя у нее в виде примеси оптически активную добавку, которая может быть как мезоморфной, так и немезоморфной.

Большинство мезогенов образует мезофазу при довольно высоких температурах, которые значительно превышают комнатные. Кроме того, температурный интервал существования мезофазы индивидуальных жидкокристаллических веществ недостаточно широкий, что ограничивает возможности их практического использования. Поэтому для технических нужд наибольший интерес представляют жидкокристаллические смеси. Для расширения температурного диапазона и создания более низкотемпературных жидкокристаллических материалов используют смеси, близкие к эвтектическим. Например, температура плавления эвтектической смеси значительно более низкая, чем температуры плавления отдельных компонент, а температурный диапазон существования мезофазы этой смеси существенно расширен (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Фазовая диаграмма двухкомпонентной смеси

Современные жидкокристаллические материалы, как правило, многокомпонентные смеси, которые удовлетворяют производственные нужды по всем необходимым технологическим параметрам.

На сегодня решена проблема создания жидкокристаллических материалов для разных практических применений. Синтезировано большое количество новых мезогенов для создания специальных смесей с оптимизированными технологическими параметрами. Разработаны методы управления физико-химическими свойствами этих материалов.

1.7. Степень упорядоченности нематиков

Директор L . Нематические жидкие кристаллы имеют упорядоченность, промежуточную между твердым кристаллом и изотропной жидкостью. Центры масс их молекул расположены так же, как в изотропной жидкости, то есть в них отсутствует дальний трансляционный порядок. Однако в отличие от обычных жидкостей в них сохраняется дальний ориентационный порядок. Этот порядок не такой четкий, как в твердых кристаллах. Можно выделить лишь направление преимущественной ориентации молекул, который принято характеризовать директором L (рис. 1.7).

Директор L – единичный вектор, который указывает на направление преимущественной ориентации молекул.

В нематиков с полярными молекулами дипольные моменты взаимно скомпенсуются попарно противоположной ориентацией. То есть направления L и $-L$ являются тождественными. Этим объясняется отсутствие в них сегнетоэлектрических свойств.

Молекулы типичных нематиков являются ахиральными. Среди них нет «левых» или «правых» молекул. Однако для рацемических смесей условие ахиральности не всегда выполняется. Молекулы нематиков могут осуществлять свободное вращение вокруг длинных осей, поэтому их рассматривают как осесимметрические жесткие стержни.

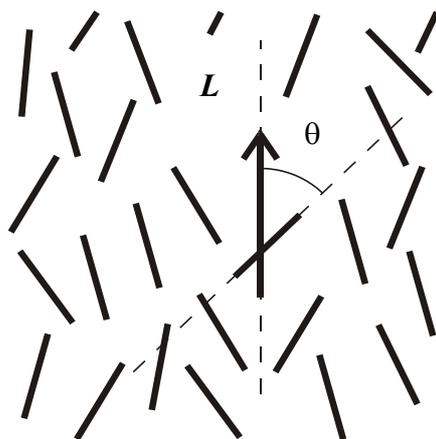


Рис. 1.7. Ориентационная упорядоченность нематика (L – директор)

Существует полная симметрия относительно поворотов вокруг директора L . Поэтому нематики являются оптически одноосной средой, оптическая ось которой совпадает с направлением L . Директор L является феноменологическим параметром, который определяется экспериментально как направление оптической оси одноосного нематика. Оптическая анизотропия нематиков Δn довольно большая, типичные значения ее составляют $0,2 \div 0,4$. Направление директора L в пространстве задается внешними условиями. Это могут быть, например, ориентирующие силы стенок сосуда, внешние электрические или магнитные поля. Понятие «директор» сохраняется и для других типов мезогенов.

Параметр порядка S . Единичный вектор L (директор) указывает лишь на наличие преимущественной ориентации молекул, но не является количественной мерой упорядоченности. Вследствие теплового движения молекулы «разбросаны» по направлениям, и ось отдельной молекулы a образует с директором L некоторый угол θ в среднем тем больший, чем выше температура. С величиной этого угла связана степень упорядоченности.

Количественно степень упорядоченности можно определять по-разному. Если бы жидкий кристалл был полярным диэлектриком и

обладал сегнетоэлектрическими свойствами, то мерой упорядоченности мог бы служить вектор поляризации. В ферромагнетиках это был бы вектор намагниченности. Нематики не имеют ни сегнетоэлектрических, ни ферромагнитных свойств, поэтому вопрос количественной меры упорядоченности в них оказался несколько сложнее.

Выберем прямоугольную систему координат так, чтобы директор нематика L совпадал с осью z , а направление длинной оси молекулы в пространстве определялось полярным θ и азимутальным φ углами (рис. 1.8).

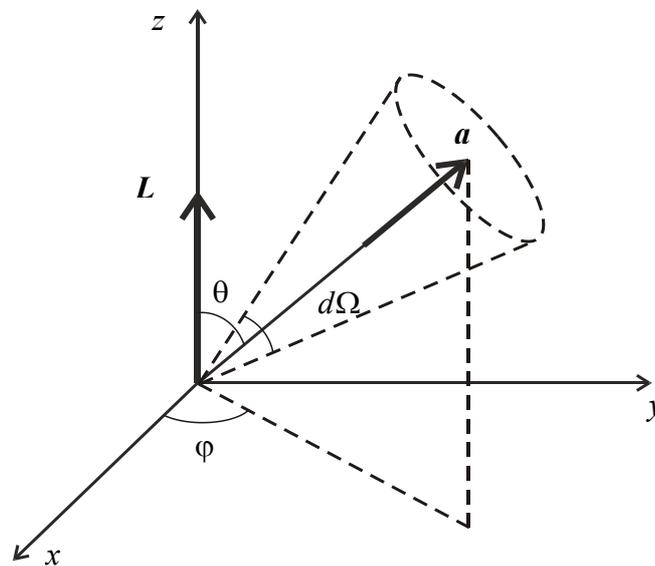


Рис. 1.8. Ориентация молекулы и директора относительно системы координат

Ориентацию отдельной молекулы зададим единичным вектором a , направленным вдоль ее длинной оси. Компоненты директора будут $(0, 0, L_z)$, а θ – угол между направлением директора L и длинной осью a отдельной молекулы. Степень ориентации можно описать функцией распределения $f(\theta, \varphi)$, которая характеризует вероятность ориентации молекулы в единичном телесном угле возле направления (θ, φ) . Распределение молекул симметрично относительно поворота вокруг L , поэтому оно не будет зависеть от азимутального угла φ . Тогда $w = f(\theta)d\Omega$ характеризует вероятность ориентации молекулы в

телесном угле $d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$. Качественный вид этой функции для трех фазовых состояний приведен на рис. 1.9. Острый максимум функции $f(\theta)$ у твердых кристаллов указывает на высокую степень ориентационной упорядоченности. В изотропной жидкости ориентационная упорядоченность отсутствует.

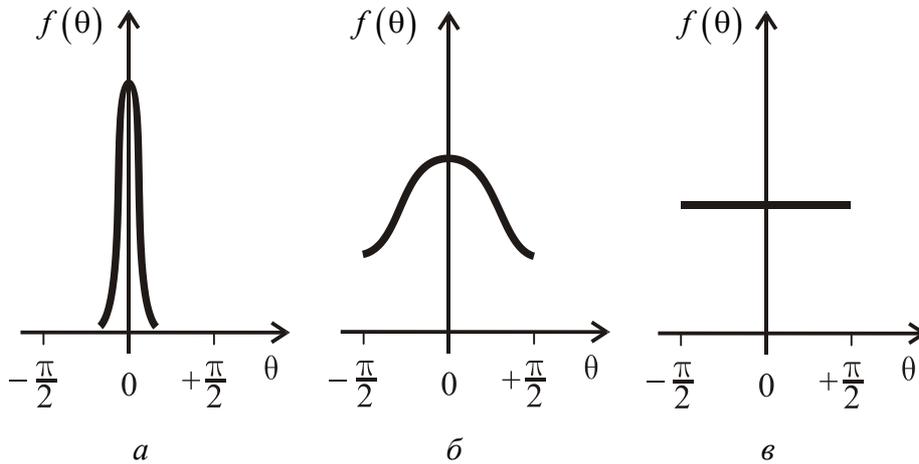


Рис. 1.9. Функция распределения молекул для трех фазовых состояний (а – ТК; б – ЖК; в – ИЖ)

В жидких кристаллах чаще встречаются молекулы, ориентированные вдоль или против L , и значительно реже – перпендикулярно к этому направлению. Однако если бы функция распределения $f(\theta)$ была известна, пользоваться ею как количественной мерой упорядоченности было бы неудобно. Значительно проще степень упорядоченности характеризовать не самой функцией, а одним числовым параметром, связанным с этой функцией. Например, можно было бы использовать среднее значение $\cos\theta$:

$$\langle \cos\theta \rangle = \int f(\theta) \cos\theta d\Omega.$$

Однако эта величина равняется нулю вследствие свойства директора $L = -L$ (тогда $f(\theta) \equiv f(\pi - \theta)$).

Меру дальнего ориентационного порядка для жидких кристаллов ввел российский физик Виктор Цветков (1910–1999). По аналогии с определением намагниченности парамагнетиков он предложил пара-

метр ориентационного порядка S вычислять через усреднение второго члена полинома Лежандра $P_2 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$:

$$S = \int f(\theta) \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega.$$

Параметр (греч. *parametron* – тот, что отмеряет) порядка S (**степень упорядоченности жидкого кристалла**) – скалярный числовой параметр, который является результатом усреднения второго члена полинома Лежандра за всеми возможными углами отклонения длинных осей молекул нематика от направления директора.

Поэтому параметр ориентационного порядка определяют так:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle. \quad (1.1)$$

Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всем возможным углам отклонения длинных осей молекул \mathbf{a} от направления директора \mathbf{L} . Определенные с (1.1) значения S меняются от 0 до 1 в зависимости от степени упорядочения.

Например:

1. Идеальный твердый кристалл. Функция $f(\theta) \neq 0$ лишь в точке $\theta = 0$, где $\cos \theta = 1$. Поэтому $S = \int f(\theta) d\Omega = 1$ согласно условия нормировки функции $f(\theta)$.

2. Изотропная жидкость. Функция $f(\theta)$ не зависит от θ и является постоянной. Поэтому

$$S = f(\theta) \int \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega = 0, \text{ поскольку } \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}.$$

То есть в твердых кристаллах с идеальной ориентацией $S = 1$, а в жидкостях, где полностью отсутствует порядок, $S = 0$. В жидких кристаллах, как это подтверждает эксперимент, S принимает промежуточные значения и зависит от температуры (рис. 1.10). Таким образом, параметр S , определенный формулой (1.1), может служить мерой упорядоченности молекул в жидких кристаллах.

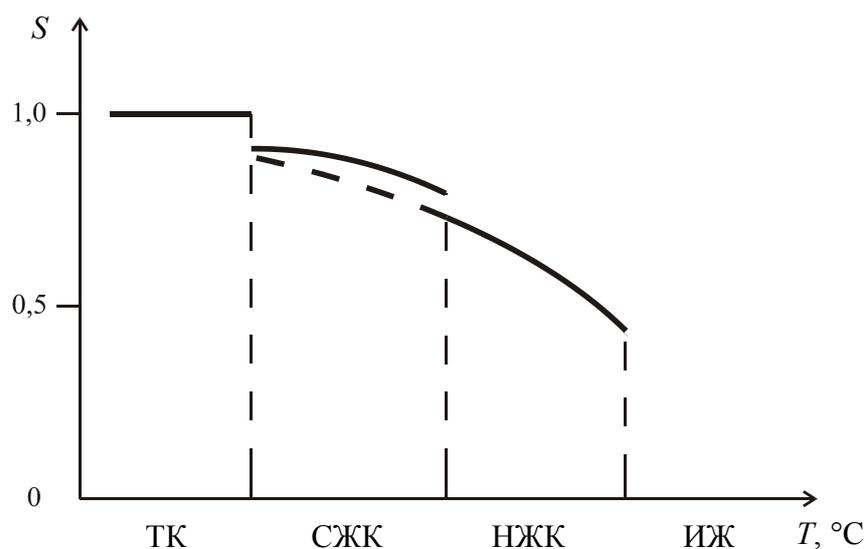


Рис. 1.10. Температурная зависимость параметра порядка

Параметр порядка слабо зависит от температуры в смектической фазе, заметно уменьшается с повышением температуры в нематической фазе и скачком изменяется в точках фазовых переходов. Для случая фазовых переходов второго рода температурная зависимость изображена штриховой линией. Типичные значения параметра S для смектиков составляют 0,9; а для нематиков – $0,8 \div 0,4$.

Параметр порядка S – очень удобный числовой параметр, доступный для экспериментального определения. С ним тесно связаны важные характеристики жидкого кристалла, которые определяют электрооптические эффекты – анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$, оптическая анизотропия Δn и другие анизотропии.

На практике феноменологический параметр S находят экспериментально разными методами. Например, анизотропии диамагнитной восприимчивости твердого и жидкого монокристаллов связаны между собой простым соотношением: $\Delta\chi_{\text{жк}} = S\Delta\chi_{\text{тк}}$. Поэтому для определения S используют формулу:

$$S = \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\text{жк}}}{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\text{тк}}}, \quad (1.2)$$

где χ_{\parallel} и χ_{\perp} – диамагнитные восприимчивости, измеренные, со-

ответственно, параллельно и перпендикулярно к директору L . Этот метод дает возможность определять температурную зависимость S , но погрешность в абсолютных значениях достигает 10%.

Довольно часто параметр порядка S определяется из аналогичных сопоставлений анизотропий электронной поляризуемости твердого и жидкого монокристаллов. Электронную поляризуемость вычисляют по результатам измерений показателей преломления интерферометром с использованием формулы Лоренц – Лорентца.

В случае ядерного магнитного резонанса мерой степени упорядочения является величина расщепления линий в спектре ЯМР. Этот метод отличается большой точностью вследствие того, что все линии спектров ЯМР довольно узкие.

Существуют и другие экспериментальные методы определения S , например рентгеноструктурный, люминесцентный, методы электронного парамагнитного резонанса, инфракрасного или ультрафиолетового дихроизма в полосах поглощения жидкого кристалла, или дихроизма молекул красителя, растворенного в жидком кристалле.

Экспериментально параметр порядка определялся для жидких кристаллов разного молекулярного строения и их смесей. Выразительной связи между параметром порядка S и строением молекул жидкого кристалла не выявлено, хотя была отмечена некоторая тенденция увеличения S в зависимости от длины жесткого скелета молекулы, а также структуры ее концевых фрагментов. Решающую роль в установлении ориентационного порядка, наверное, играют силы межмолекулярного взаимодействия и их анизотропия.

Природа межмолекулярных сил, которые приводят к дальнему ориентационному порядку в жидких кристаллах, до конца не изучена. Поэтому четкая микроскопическая теория мезофазы, которая бы согласовывалась с результатами экспериментальных исследований, ныне отсутствует. В разное время делались попытки создать молекулярно-статистическую теорию упорядоченности нематиков. При этом в физических моделях жидких кристаллов как возможные рассматривали разные за природой силы межмолекулярного притяжения и стер-

ческие силы отталкивания. Наиболее удачной молекулярно-статистической теорией упорядоченности нематиков оказалась теория Майера – Заупе, построенная в приближении самосогласованного поля (аналог самосогласованного поля Вейса для ферромагнетиков). В ней введен параметр порядка и теоретически рассчитано его температурную зависимость для нематиков. В теории Майера – Заупе природу сил межмолекулярного взаимодействия детально не рассматривают. Механизм ориентации молекул объясняется действием дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия и не учитываются силы притяжения между постоянными молекулярными диполями. Эти силы притяжения не рассматривались вследствие отсутствия сегнетоэлектрической самопроизвольной поляризации в нематиков. Конфигурация центров масс молекул не влияет на их взаимодействие. Отдельные молекулы взаимодействуют с коллективным макроскопическим самосогласованным осесимметричным молекулярным полем и ориентируются параллельно этому полю. Форма молекулы выбрана в виде жесткого цилиндрического стержня, что оказалось оправданным вследствие свободного вращения молекул вокруг длинной оси.

Взаимодействие отдельной молекулы со средним молекулярным полем учитывается введенным в теорию параметром порядка S . Средняя потенциальная энергия i -й молекулы, которая ориентирована своей длинной осью под углом θ к определенному направлению в самосогласованном молекулярном поле, зависит от параметра порядка S и определяется выражением

$$\bar{u}_i = -\frac{A}{V^2} S \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i \right),$$

где A – постоянная, которая не зависит от ориентации, а определяется лишь межмолекулярным расстоянием, V – молярный объем, который учитывает температурную зависимость \bar{u}_i . Выражение A/V^2 характеризует дисперсионные силы притяжения. Потенциальная энергия \bar{u}_i , которая описывает поле межмолекулярного взаимодействия, имеет минимум в упорядоченной фазе и равняется нулю в полностью неупорядоченной фазе.

Условие самосогласованности молекулярного поля находится в виде: $\langle \sin^2 \theta_i \rangle = \langle \sin^2 \theta \rangle$. Это означает, что средняя во времени ориентация отдельной молекулы должна совпадать со средней ориентацией всех молекул. Усреднение проводится при условии, что для всех значений θ_i имеет место больцмановское распределение.

Из теории Майера – Заупе вытекает температурная зависимость параметра порядка $S(t)$ в нематической фазе, которая описывается формулой:

$$S(t) = \left(1 - 0,98 \frac{T}{T_i} \right)^{0,22},$$

где T_i – температура просветления.

Абсолютное значение параметра порядка в нематической фазе непосредственно возле точки просветления T_i составляет $S_i = 0,44$, что довольно хорошо согласовывается с экспериментальными данными. Теория Майера – Заупе объясняет переход «нематик – изотропная жидкость» при температуре T_i как фазовый переход первого рода. Зависимость $S(t)$, которая вытекает из теории Майера – Заупе, является универсальной для всех нематиков функцией. Однако согласование теории с экспериментом лишь качественное (рис. 1.11).

Экспериментальные данные для разных нематиков, как свидетельствует рис. 1.11, несколько отличаются, что указывает на неточность выбора модели. Модель межмолекулярного взаимодействия, заложенная в теории Майера – Заупе, позднее уточнялась разными авторами. В частности, учет в теории вклада в энергию взаимодействия дисперсионных диполь-квадрупольных и индукционных сил, а также стерических сил отталкивания значительно улучшают согласованность теории с экспериментальными данными.

В микроскопической теории Майера – Заупе поле директора выбрано однородным, поскольку при реальных деформациях жидкого кристалла директор практически не меняет своей ориентации на расстояниях порядка молекулярных размеров. Если создается неоднородное поле директора, возникают силы упругости, которые описыва-

ет уже феноменологическая континуальная теория жидких кристаллов. Она существенно дополняет микроскопическую теорию жидких кристаллов при решении многих задач.

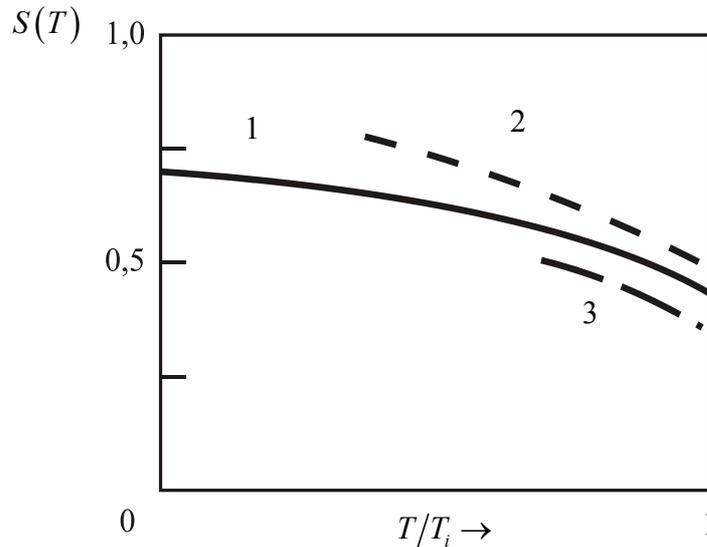


Рис. 1.11. Теоретически рассчитанная зависимость параметра порядка от температуры (кривая 1) и экспериментально полученная для двух нематиков (кривые 2 и 3)

1.8. Текстуры нематиков

Способы расположения молекул в мезофазе можно выявить по виду их текстур.

Текстура – визуальный внешний вид тонкого слоя мезофазы.

Некоторые текстуры являются характерными для отдельных типов мезофаз и поэтому их называют *специфическими*. За видом специфических текстур можно идентифицировать тип мезофазы. Современная классификация жидких кристаллов осуществлена по результатам исследования их текстур Ж. Фриделем.

Если расплавить твердый мезоген нематического типа в плоском капилляре без предварительной подготовки его внутренних поверхно-

стей, то образуется *нитеобразная текстура*, которая и дала название нематическим жидким кристаллам. Эта текстура лучше образовывается в толстых (~100 мкм) образцах, в которых четко просматривается система нитей (рис. 1.12, а). Такие нити имеют различную форму, которая может меняться: они могут перемещаться невидимыми потоками и бесследно исчезать из поля зрения. Концы нитей могут закрепляться на поверхности, фиксируя свое положение. Нити текстуры вызваны не посторонними включениями, а являются местами разрыва оптической однородности, связанной со скачкообразным изменением ориентации директора, то есть являются линейными дефектами нематика. Их назвали *дисклинациями* (греч. *cline* – скос, наклон) по аналогии к дислокациям в твердых кристаллах. Природу дисклинаций объяснил Ф. Франк в континуальной теории упругости нематиков.

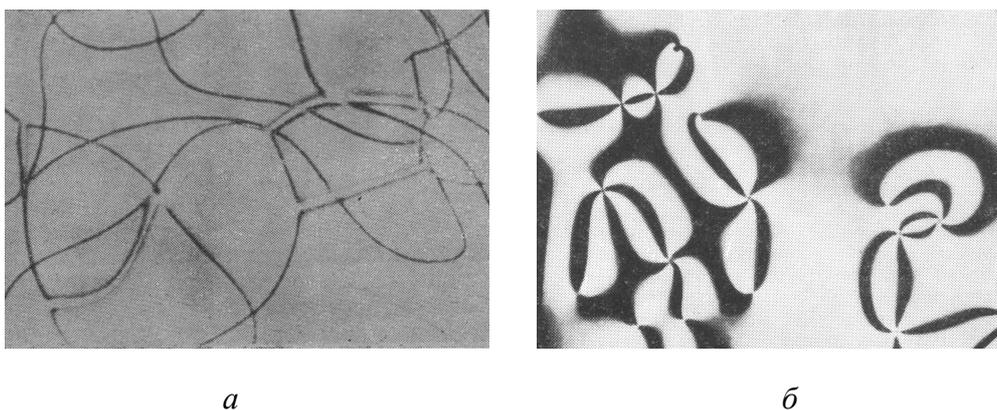


Рис. 1.12. Текстуры нематиков (а – типичная нитевидная текстура; б – нематическая шпирен-текстура)

В тонких (5÷10 мкм) препаратах неориентированных нематиков образовывается *шпирен-текстура* (рис. 1.12, б). На ней наблюдаются точечные дефекты, которые в скрещенных поляроидах имеют вид темных ядер, от которых отходят темные полосы (две или четыре).

Можно получить и однородную ориентацию нематика по всему объему, если внутренние поверхности плоского капилляра предварительно обработать соответствующим образом для получения параллельной или перпендикулярной к опорным поверхностям ориентации директора. В первом случае текстура называется планарной, во вто-

ром – гомеотропной. *Планарная текстура* в поляризованном свете ведет себя так же, как пластинка прозрачного оптически анизотропного твердого кристалла, вырезанная параллельно оптической оси: в скрещенных поляроидах наблюдается двойное лучепреломление света. *Гомеотропная текстура* в поляризованном свете имеет оптические свойства плоскопараллельной пластинки прозрачного оптически анизотропного твердого кристалла, в которой оптическая ось перпендикулярна к опорным поверхностям. Плоскую текстуру можно закрутить поворотом стекла на 90° . Тогда плоская текстура переходит в оптически активную *твист-текстуру*. В структурах с однородной ориентацией директора в электрическом поле наблюдают некоторые электрооптические эффекты, которые нашли важные технические применения.

При плавлении твердого поликристалла нематогена в тонких плоских капиллярах может образоваться «*мраморная*» текстура. Она состоит из отдельных однородных областей, в которых директор повернут под разными углами не только в плоскости препарата, но и в перпендикулярной плоскости. Границы между отдельными областями этой мозаичной текстуры являются дисклинациями. Разрушить «мраморную» текстуру можно продолжительным нагреванием в изотропной фазе.

1.9. Ориентирование жидких кристаллов

Объемный жидкий кристалл, полученный, например, в пробирке путем плавления твердого кристалла, является мутной жидкостью, которая не проявляет анизотропных свойств. По аналогии с твердым кристаллом мутная жидкость является жидким поликристаллом, который состоит из совокупности небольших монокристалликов, в которых ориентация директора хаотически распределена по направлениям. Поэтому такой жидкий кристалл является изотропным, как и твердый поликристалл. Мутность его объясняется рассеянием света на грани-

цах раздела областей, где резко меняется ориентация директора. При наблюдении неориентированного жидкого кристалла в микроскоп (лучше в поляризованном свете) линии раздела этих областей видны как линии дисклинаций.

Анизотропию свойств жидкого кристалла можно наблюдать, получив определенным образом жидкий монокристалл, в котором директор имеет одинаковую ориентацию по всему объему образца. Именно в таких образцах с однородной ориентацией директора и измеряют анизотропию всех параметров жидкого кристалла, а также исследуют все электрооптические эффекты.

В жидкокристаллических устройствах отображения информации также используют жидкие монокристаллы, которые получают тонкопленочной технологией в электрооптических ячейках в виде тонких (десятки микрометров) образцов с однородно ориентированным жидким кристаллом. Например, для изготовления качественного жидкокристаллического дисплея необходимо, чтобы на всей площади экрана молекулы жидкого кристалла имели одну заданную ориентацию. Поэтому ориентирование жидких кристаллов является одной из самых важных проблем, которые возникают и при лабораторных исследованиях, и в технологии изготовления жидкокристаллических устройств, а разработка методов получения однородных жидких монокристаллов является важной научной и технологической задачей.

Ориентирование жидких кристаллов – методы обработки твердых поверхностей, с которыми контактирует жидкий кристалл, которые обеспечивают однородную ориентацию директора по всему объему образца.

Известно десятки хорошо проверенных методик создания однородной ориентации директора в жидком кристалле на твердых поверхностях. Однородную ориентацию можно получить действием внешних полей (электрического или магнитного) или действием специально обработанных поверхностей твердого тела, между которыми размещена жидкокристаллическая пленка. На практике чаще используют второй метод. Качество ориентации жидкокристаллического

слоя в этом случае зависит от свойств и способа обработки твердой поверхности, на которую нанесен жидкий кристалл. Ее можно улучшить, если поверхность предварительно покрыть полимерной пленкой.

Для электрооптических исследований используют электрооптические ячейки в виде плоских капилляров с расстоянием между электродами $5\div 50$ мкм. Прозрачные электроды из двуокиси олова SnO_2 или окиси индия In_2O_3 наносят на внутренние поверхности стеклянных пластинок, между которыми фиксируют зазор диэлектрическими прокладками (слюда, тефлон, нейлон). Жидкий кристалл затягивается капиллярными силами между стеклянными пластинки. Для получения необходимой ориентации директора относительно твердой поверхности прозрачные электроды соответствующим образом предварительно обрабатывают.

Различают несколько типов ориентации директора на твердых поверхностях: *планарную (гомогенную)*, когда директор ориентирован параллельно к поверхности, *гомеотропную*, когда директор ориентирован перпендикулярно к поверхности, и *наклонную*, когда директор образует острый угол с поверхностью. Если направление директора при планарной ориентации одинаково по всему объему, то ее называют *однородной*. Если в жидкокристаллической ячейке ориентация на одной поверхности планарная, а на другой гомеотропная, то ее называют *гибридной*. Может быть *закрученная планарная ориентация*, когда направление директора возле одной поверхности повернуто на 90° относительно направления директора возле другой (твист-структура). Этот угол поворота может составлять также 270° (супертвист-структура).

Для получения в плоском капилляре жидкого монокристалла задается соответствующая ориентация директора возле поверхностей ячейки. Тогда вследствие межмолекулярного взаимодействия приповерхностная однородная ориентация распространится на весь объем ячейки и весь образец будет представлять собой жидкий монокристалл. (При феноменологическом рассмотрении можно вести речь о действии сил упругости).

Тип ориентации директора возле поверхности твердого тела зависит от энергии взаимодействия жидкого кристалла с этой поверхностью: при сильном взаимодействии – ориентация планарная, при слабой – гомеотропная. Феноменологическим параметром, который определяет энергию взаимодействия молекул с поверхностью, является коэффициент поверхностного натяжения σ . Соотношение коэффициентов поверхностного натяжения твердого тела σ_T и жидкого кристалла $\sigma_{жк}$ определяет вид ориентации: при $\sigma_T > \sigma_{жк}$ – планарная; при $\sigma_T < \sigma_{жк}$ – гомеотропная.

Гладкие твердые поверхности, как правило, создают планарную ориентацию нематика, но не обеспечивают ее однородности. Для достижения однородной планарной ориентации поверхность надо соответствующим образом обработать. Методы обработки сводятся к механическим и химическим.

Планарная ориентация. Простейшим и наиболее распространенным методом создания однородной планарной ориентации является метод Шатлена: механическое натирание поверхностей пластин, между которыми находится жидкий кристалл. Если потереть поверхность бумагой, тканью или мехом в определенном направлении, то на ней создается микрорельеф в виде параллельных канавок и гребней, которые заставляют удлиненные молекулы жидкого кристалла ориентироваться параллельно этому направлению. Для образования профилированных поверхностей используют также полирование в одном направлении мелкозернистой алмазной пастой с размером зерна $0,25 \div 1$ мкм. Гофрированную поверхность для получения планарной ориентации получают также методом косоугольного вакуумного напыления металлов или окислов под углом $30 \div 85^\circ$. Это один из надежных способов получения стабильной однородной планарной ориентации в лабораторных условиях. Профиль такой поверхности показан на рис. 1.13.

Для получения более жесткого сцепления молекул с поверхностью в результате ее натирания поверхность предварительно покрывают тонкой (~ 50 нм) пленкой полимера, например поливинилового

спирта (ПВС) или полиимида. Нанесенную пленку ПВС высушивают при 80 °С, после чего натирают тканью. Натирание ПВС приводит к ориентации полимерных цепочек в направлении натирания. Более стабильным полимером является полиимид.

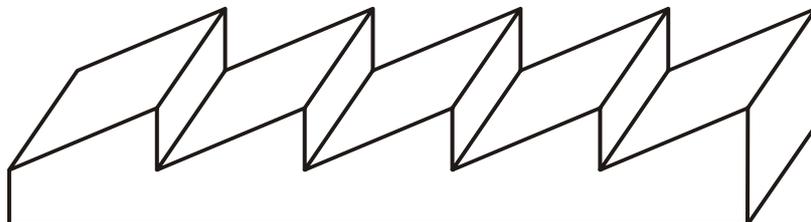


Рис. 1.13. Профиль поверхности для планарной ориентации ЖК

Наиболее перспективной в производстве жидкокристаллических дисплеев ныне считают бесконтактную технологию ориентирования молекул жидкого кристалла. В этой технологии вместо полимерной пленки используют сверхтонкую (3÷4 нм) алмазобразную углеродную пленку (ее используют также при изготовлении жестких дисков). Необходимая микроструктура на поверхности этой пленки формируется методом бомбардировки под определенным углом пучком медленных ионов (аналог метода косого напыления). При такой бомбардировке происходит смещение атомов углерода и формируется соответствующая решетка. Тогда молекулы жидкого кристалла ориентируются вдоль сформированной анизотропической решетки. Процедура ориентирования молекул этим методом является простой и вписывается в единый технологический цикл изготовления жидкокристаллических дисплеев планарной технологией. Это удешевляет процесс изготовления таких дисплеев при одновременном улучшении их характеристик. Бесконтактная технология запатентована и уже введена фирмой IBM в массовое производство дисплеев для ноутбуков и мониторов.

Для создания анизотропного микрорельефа используют также ионное травление диэлектрической пленки, литографическое или голографическое нанесение решетки удлиненных выступов и впадин, ленгмюровские пленки. Во всех случаях образуются рельефные

поверхности, и удлиненным молекулам энергетически более выгодно «ложиться» вдоль канавок, как показано на рис. 1.14.

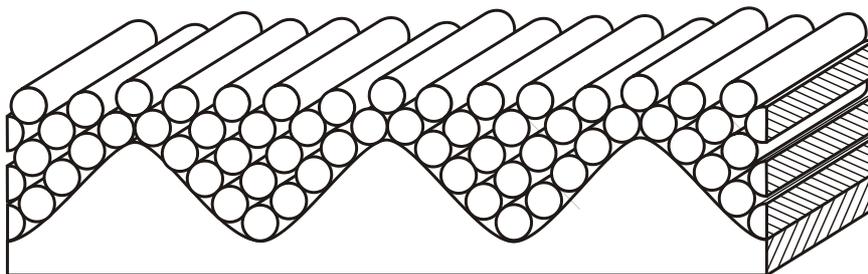


Рис. 1.14. Размещение молекул ЖК
вдоль канавок рельефных поверхностей

Ориентация директора вдоль канавок соответствует минимуму свободной энергии упругой деформации. Ориентация директора перпендикулярно к гофрированному рельефу нуждается в дополнительной энергии упругой деформации жидкого кристалла. Выигрыш энергии при ориентации директора вдоль канавок составляет $\Delta W \cong 5 \cdot 10^4$ Дж/м². Чтобы преодолеть это сцепление, то есть повернуть директор перпендикулярно канавкам, нужно приложить электрическое поле порядка $E = 6 \cdot 10^6$ В/см (магнитное поле $H \cong 6 \cdot 10^6$ эрстед). Это означает, что в реальных полях невозможно изменить ориентацию директора в непосредственной близости к поверхности.

Однородную планарную ориентацию нематика можно получить, покрывая поверхность некоторыми кремнийорганическими соединениями. В этом случае планарная ориентация достигается за счет химического взаимодействия, хотя и упругий механизм не исключается. В некоторых экспериментах планарная ориентация директора достигается вязким потоком нематика в направлении течения. Качественную планарную ориентацию можно получить при медленном охлаждении нематика из изотропной фазы в магнитном (или электрическом) поле. Однако этот метод ориентации не является практическим.

Силовые поля (магнитное, электрическое) используют, как правило, для изменения ориентации директора в разных магнито- или электрооптических экспериментах.

Гомеотропная ориентация. Ее получить труднее, чем планарную. В лабораторных условиях такая ориентация некоторых нематиков на стекле достигается глубокой очисткой поверхности или химическим травлением. Однако наиболее надежно стабильную гомеотропную ориентацию получают, используя поверхностно-активные вещества (сурфактанты), например, лецитин. Ориентирующий слой лецитина можно наносить непосредственно на поверхность путем вытягивания пластинки из раствора или вводя раствор лецитина в органическом растворителе в объем жидкого кристалла. В этом случае растворитель испаряется, а лецитин оседает на поверхность пластины, образуя ориентирующий слой. Схему гомеотропной ориентации молекул с использованием лецитина показано на рис. 1.15. Как сурфактант могут использоваться и кремнийорганические соединения, которые наносятся непосредственно на подложки. В обоих случаях механизм ориентации определяется как физико-химическим взаимодействием, так и стерическим фактором.

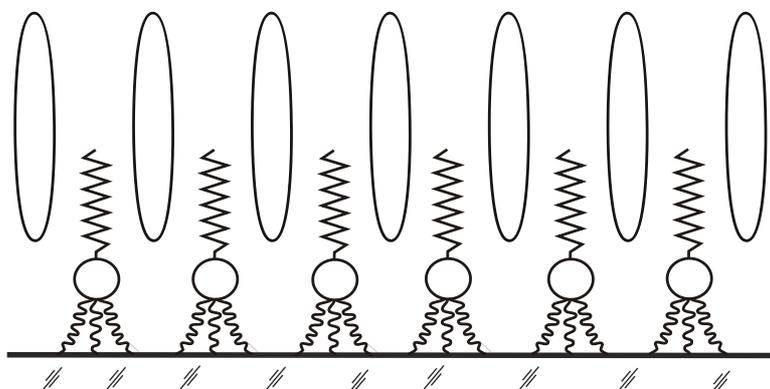


Рис. 1.15. Механизм гомеотропной ориентации нематика с использованием сурфактантов

Наклонная ориентация. Планарная и гомеотропная ориентации являются идеализированными случаями. Реально директор несколько отклонен на некоторый угол от плоскости поверхности или от нормали к ней. Однако для некоторых задач специально создают наклонную ориентацию возле поверхности. Достигается это созданием соответ-

вующего рельефа поверхности методом косоугольного напыления SiO под большим углом к нормали. Рельеф в этом случае имеет вид выступов и впадин, наклоненных под некоторым углом к поверхности. Комбинация метода косоугольного напыления и использование некоторых сурфактантов расширяет возможность получения стабильной однородной наклонной ориентации. Ее используют, например, в технологии получения твистовых и супертвистовых дисплеев.

Ориентация холестериков. Структура холестерической мезофазы на молекулярном уровне аналогична структуре нематика и отличается от нее лишь закрученностью. Поэтому индуцированные холестерики с небольшим содержанием оптически активной добавки ориентируются планарно или гомеотропно методами, разработанными для нематиков. При планарной ориентации холестерика директор направлен параллельно к поверхности подложки, а ось холестерической спирали – перпендикулярно. Эта планарная текстура является прозрачной. При гомеотропной ориентации возможны два случая: если оси спирали параллельны подложкам, наблюдается текстура «отпечатков пальцев», если хаотически ориентированы относительно поверхности – конфокальная текстура. Конфокальная текстура образовывается на необработанных поверхностях. При сильном взаимодействии жидкого кристалла с поверхностью в тонких (<10 мкм) ячейках может наблюдаться полная раскрутка холестерической спирали под действием поверхностных сил. Планарную ориентацию классических холестериков можно получить в электрооптических ячейках путем сдвига верхней подложки относительно нижней, а в термоиндикаторных пленках – вытягиванием полимерной пленки, в которую капсулирована холестерическая смесь, используемая в термографии.

1.10. Энергия сцепления нематиков с твердой поверхностью

В электрооптических ячейках жидкий кристалл контактирует с опорными поверхностями, которые влияют на упорядоченность и ориентацию директора непосредственно возле поверхности, меняя тем самым ход физических процессов, которые происходят в этих ячейках. На границе с твердым телом образовывается тонкий приповерхностный смектообразный слой с повышенным параметром порядка и происходит поверхностная электрическая поляризация вследствие упорядочения молекулярных диполей. Возможны разделение зарядов на границе раздела жидкого кристалла с твердой поверхностью и образование электрического двойного слоя с компактным и диффузным распределением зарядов.

От структуры и свойств приповерхностного слоя и способов обработки поверхности зависит взаимодействие жидкого кристалла с твердой поверхностью. Количественно это взаимодействие чаще всего описывают феноменологическим параметром – плотностью свободной поверхностной энергии сцепления W_s . Если на опорных поверхностях создается ось легкого ориентирования, то энергия сцепления будет анизотропной. Такая ось получается специальной обработкой поверхностей, например методом Шатлена, или определяется кристаллографическими направлениями, если жидкий кристалл контактирует с твердым монокристаллом. Эта ось может лежать в плоскости опорной поверхности, а может образовывать с этой плоскостью некоторый угол. Равновесная ориентация директора на поверхности в направлении легкого ориентирования определяется полярным углом θ и азимутальным углом φ . В нематиков поверхностную энергию можно представить как сумму изотропной составляющей и анизотропной. Изотропная составляющая является поверхностным натяжением σ , которое определяет равновесную ориентацию директора, а анизо-

тропная составляющая $W_s(\theta, \varphi)$ – энергию сцепления, конкретное выражение для которой неизвестно и определяется эмпирически.

Энергию сцепления в окрестности равновесной ориентации (θ_0, φ_0) характеризуют полярным W_θ и азимутальным W_φ коэффициентами сцепления, которые определяются работой (на единицу площади), которую надо выполнить для отклонения директора от оси легкого ориентирования на 90° , например от планарной ориентации к гомеотропной или наоборот (W_θ), или для разворота директора в плоскости подложки (W_φ). Для небольших отклонений $\Delta\theta = \theta - \theta_0$ и $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ энергии сцепления являются квадратичными функциями от углов отклонения:

$$W_1 = \frac{1}{2}W_\theta(\theta - \theta_0)^2 \text{ и } W_2 = \frac{1}{2}W_\varphi(\varphi - \varphi_0)^2.$$

Более точно энергию поверхностного сцепления определяют потенциалом сцепления Рапини, который для полярной части имеет такой вид:

$$W = \frac{1}{2}W_\theta \sin^2(\theta - \theta_0).$$

Аналогичный вид имеет выражение этой энергии и для азимутальной части.

Равновесная конфигурация поля директора в объеме нематической ячейки соответствует минимуму свободной энергии системы, поэтому при теоретическом рассмотрении физических процессов в электрооптической ячейке формулу Франка (2.2) нужно дополнить поверхностной энергией сцепления. Однако объемная и поверхностная энергии сильно различаются между собой: для большинства случаев поверхностная энергия значительно превышает энергию объемных сил упругости. Например, если поверхностная энергия сцепления приблизительно равняется $6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², то максимальное значение объемной энергии упругости составляет лишь 10^{-5} Дж/м². Такое различие энергий означает, что ориентацию поверхностного слоя практически невозможно изменить упругой деформацией жидкого кристалла. Поэтому при нахождении равновесного распределения дирек-

тора в объеме ячейки минимизируется лишь объемная энергия упругой деформации, а роль поверхностной энергии учитывается фиксированными граничными условиями ориентации директора на поверхности.

В реальных условиях поверхностная энергия сцепления влияет на распределение директора по толщине ячейки. При теоретическом анализе рассматриваются две возможности:

1) сильное сцепление, когда положение директора на поверхностях строго фиксировано и он не может быть повернут из положения легкого ориентирования действием сил упругости ($W_s \rightarrow \infty$);

2) слабое сцепление, когда энергия сцепления имеет конечное значение и директор на поверхности может быть повернут от положения легкого ориентирования. Сильное или слабое сцепление реализуется на практике в зависимости от способа обработки поверхности, в частности от технологии нанесения ориентантов. Обработка поверхности ориентантами обычно приводит к сильной связи. Сильное сцепление имеет место на кристаллической поверхности. Слабое сцепление наблюдается на стеклянных поверхностях, обработанных методом Шатлена.

Механизм влияния поверхностной энергии сцепления на распределение директора в объеме ячейки наглядно можно проиллюстрировать на примере создания твист – ячейки путем закручивания структуры. Твист-структуру нематика можно получить из планарной текстуры поворотом одной стеклянной пластинки относительно второй на 90° . В случае жесткого сцепления нематика с поверхностью ($W_s \rightarrow \infty$) положение директора L на поверхности четко фиксировано, и приповерхностные слои нематика поворачиваются вместе с пластинкой на тот самый угол, что и пластинка. При конечной энергии сцепления нематика с поверхностью поворот директора будет отставать от поворота самой пластинки на некоторый угол. Возле второй пластинки тоже произойдет поворот директора относительно поверхности на тот самый угол. В этом случае проявляется специфическое свойство жидкого кристалла передавать статический момент кручения. Такое свойство отсутствует в изотропной жидкости.

Специфической особенностью мезофазы является и то, что в этом состоянии короткодействующее межмолекулярное взаимодействие определяет дальнюю ориентационную упорядоченность, обеспечивая плотную упаковку удлинённых молекул. Наличие дальнего ориентационного порядка в мезофазе объясняет многие ее уникальные свойства: специфическую упругость, связанную с локальным изменением ориентации директора; передачу статического вращающегося момента жидким кристаллом; большое расстояние передачи ориентационного порядка на весь объем жидкого кристалла – от одной опорной поверхности до другой. С последним свойством связано значительное влияние энергии сцепления жидкого кристалла с опорной поверхностью на распределение ориентации директора вдоль электрооптической ячейки в электрическом поле. Зависимость угла закручивания директора по толщине нематической ячейки от поверхностной энергии сцепления нематика влияет практически на все электрооптические характеристики твист-эффекта. За аналогичным механизмом поверхностная энергия сцепления влияет на равновесное распределение директора в объеме жидкокристаллической ячейки при других видах деформации нематика, тем самым меняя электрооптические характеристики S- и В-эффектов. Например, выражение (3.3) для порога перехода Фредерикса было получено в предположении, что нематик имеет сильное сцепление с поверхностью ($W_s \rightarrow \infty$). Если энергия сцепления имеет конечное значение, то пороги переходов Фредерикса снижаются. От энергии сцепления зависят также и другие важные характеристики электрооптических эффектов, связанные с переориентацией директора: крутизна вольт-контрастной характеристики, времена включения и выключения эффектов и др.

Взаимодействие жидких кристаллов с твердой поверхностью осуществляется силами разной природы в зависимости от свойств поверхности и жидкого кристалла. Это могут быть дисперсионные силы, диполь-дипольные взаимодействия и даже силы химической природы, если для ориентации используются поверхностно-активные вещества. Возможно влияние на энергию сцепления поверхностной поляриза-

ции, а также взаимодействия между диполями мезогенных молекул с заряженными поверхностями двойного слоя. Не исключается влияние на энергию сцепления геометрических факторов. Например, на гофрированных поверхностях молекулы нематика имеют более высокую упругую энергию при перпендикулярной ориентации директора к бороздкам, чем при продольной. Энергию сцепления в этом случае создают своеобразные приповерхностные силы упругости. Если жидкий кристалл ориентирован натертой полимерной пленкой, то поверхностная энергия определяется дисперсионным взаимодействием между молекулами жидкого кристалла и полимера. Наличие многих неконтролируемых факторов на поверхности и отсутствие удовлетворительной микроскопической теории сил сцепления усложняют интерпретацию результатов экспериментальных исследований.

Энергия сцепления жидкого кристалла с поверхностью является чисто эмпирическим параметром. Результаты исследований разных авторов существенно отличаются друг от друга, и различие в значениях этих параметров иногда измеряется порядками. Однако существует общая тенденция для разных нематиков относительно зависимостей энергий сцепления от температуры, типа ориентации директора на поверхности, а также относительно соотношения между разными составляющими энергии сцепления и др. Энергии сцепления (на единицу площади) в нематической фазе обычно значительно меньше чем коэффициенты поверхностного натяжения. Типичные значения коэффициента поверхностного натяжения имеют порядок величины $\sigma = 10^{-2} \div 10^{-1}$ Дж/м², в то время как энергия сцепления меняется в пределах пяти порядков и равняется $W_s = 10^{-8} \div 10^{-3}$ Дж/м². Полярная составляющая энергии сцепления в гомеотропно ориентированных нематиках составляет $W_\theta = 10^{-6} \div 10^{-5}$ Дж/м², а в планарно ориентированных эта же энергия является большей и равняется $10^{-5} \div 10^{-3}$ Дж/м². Азимутальная составляющая энергии сцепления W_ϕ на один-два порядка меньше полярной энергии W_θ . Энергия сцепления, как и коэффициент поверхностного натяжения, монотонно уменьшается с

повышением температуры, хотя для поверхностного натяжения возле температур фазовых переходов монотонность температурных зависимостей $\sigma(T)$ нарушается.

Существуют разные методы экспериментального определения поверхностных энергий, например из сравнений пороговых напряжений переходов Фредерикса в толстой и тонкой ячейках или с наблюдений размеров топологических дефектов нематической структуры.

Задания для самоконтроля

1. Охарактеризуйте свойства жидкокристаллического состояния.
2. Как можно выявить жидкокристаллическое состояние вещества?
3. Очертите варианты классификации жидких кристаллов.
4. Приведите примеры применения жидких кристаллов.
5. Какие силы межмолекулярного взаимодействия обеспечивают существование жидкокристаллического состояния вещества?
6. Приведите современную терминологию для обозначения жидкокристаллического состояния вещества.
7. Охарактеризуйте надмолекулярную структуру нематических, холестерических и смектических жидких кристаллов.
8. Укажите основные структурные признаки молекул, которые положительно влияют на способность мезогена образовывать мезофазу.
9. Обоснуйте необходимость введения в физике жидких кристаллов понятия «директор».
10. Опишите и обоснуйте способ введения параметра ориентационного порядка для жидкого кристалла.
11. Охарактеризуйте основные типы ориентации жидких кристаллов.
12. Назовите наиболее известные методы ориентирования жидких кристаллов на твердых поверхностях?

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

2.1. Упругие свойства нематических жидких кристаллов

Жидкие кристаллы являются текучими. Нематик течет как обычная жидкость, поэтому в нем отсутствует упругая деформация сдвига. Это означает, что смещение слоев нематика один относительно другого не вызывает появления упругих тангенциальных сил, которые возвращали бы эти слои в исходное состояние, как в твердых кристаллах. В мезофазе любые макроскопические деформации сдвига, связанные с перемещением центров масс молекул, обязательно приводят к возникновению течений и статические упругие деформации сдвига, связанные с перемещением центров масс молекул, в жидких кристаллах не возникают. Статическим деформациям растяжения (сжатия), которые связаны с изменением плотности, а следовательно, с перемещением центров масс молекул (например, при всестороннем сжатии) в жидких кристаллах, отвечает определенный модуль упругости, но на поведение жидких кристаллов во внешних полях он не влияет.

Жидким кристаллам свойственна упругость, связанная с локальными изменениями ориентации директора. Именно эта специфическая упругость определяет поведение жидкого кристалла во внешних полях. Особенность деформаций жидких кристаллов заключается в том, что изгиб или кручения жидкого кристалла связаны не с деформациями растяжения и сжатия или неоднородным сдвигом, как при соответствующих деформациях твердых кристаллов, а исключительно с поворотом директора. Нематик, в отличие от обычной жидкости, может передавать статический момент кручения. Если внешними силами несколько изменить равновесную ориентацию директора, то силы меж-

молекулярного взаимодействия будут пытаться вернуть молекулы в исходное состояние. На макроскопическом уровне это означает, что при изменении равновесной ориентации директора \mathbf{L} действием внешних сил в жидком кристалле возникнут упругие силы, которые будут пытаться вернуть распределение директора в исходное равновесное состояние. Следовательно, упругость жидкого кристалла связана с локальным изменением ориентации директора \mathbf{L} под действием внешних сил. Неоднородное распределение директора, когда его ориентация меняется от точки к точке, может удерживаться лишь при наличии внешних сил. Они действуют либо со стороны опорных поверхностей, между которыми находится жидкий кристалл, либо со стороны электрического или магнитного полей.

При неоднородной ориентации молекул нематика директор зависит от координат, то есть $\mathbf{L} = \mathbf{L}(x, y, z)$, или $\mathbf{L} = \mathbf{L}(\mathbf{r})$. Для создания неоднородного распределения директора внешние силы должны выполнить работу. Ее мерой является свободная энергия упругой деформации жидкого кристалла, минимуму которой соответствует однородная равновесная ориентация директора. Отклонение от равновесной ориентации повышает свободную энергию жидкого кристалла, то есть создает свободную энергию упругой деформации. Свободная энергия упругой деформации зависит не от $\mathbf{L}(\mathbf{r})$, а от градиентов этого вектора по соответствующим направлениям. Эти градиенты характеризуют деформацию поля директора. Такой вид деформации впервые рассмотрели шведский физик-теоретик К. Озеен и чешский физико-химик Г. Цохер, которые обосновали теорию континуума и заложили основы теории упругости жидких кристаллов. Эта теория разрабатывалась на протяжении нескольких десятков лет и ныне является вполне завершенной. В современном виде ее сформулировал Ф. Франк. Это т.н. континуальная теория упругости жидких кристаллов.

Жидкий кристалл в континуальной теории упругости принимают за анизотропную упругую сплошную среду (континуум), детали молекулярного строения которой не рассматривают. Этот подход оправ-

дан, поскольку в реальных случаях размеры области деформации жидкого кристалла значительно превышают размеры молекул. Теория вводит коэффициенты упругости, которые являются феноменологическими параметрами и определяются из эксперимента. Коэффициенты упругости входят в выражение для плотности свободной энергии f упругой деформации, которая связана со свободной энергией F всего объема выражением

$$F = \int_V f dV,$$

где интегрирование проводят по всему объему V жидкого кристалла. Для нахождения плотности свободной энергии жидкого кристалла макроскопический объем разбивают на небольшие элементы объема, каждый из которых характеризуется локальным директором \mathbf{L} . Распределение директора в макроскопическом объеме мезофазы описывают полем директора $\mathbf{L}(\mathbf{r})$. Графически это поле удобно изображать линиями директора: касательные к этим линиям определяют направление директора.

Для количественного описания распределения деформаций выберем локальную систему координат, ось z которой направим вдоль директора \mathbf{L} недеформированного нематика. При деформации нематика директор изменит свою ориентацию относительно соответствующих осей координат. В континуальной теории изменение ориентации директора от точки к точке происходит плавно, и лишь возле линий дисклинаций оно меняется скачком. В этом случае количественной характеристикой деформаций могут быть производные от директора по соответствующим координатам – градиенты. Эти градиенты входят в выражение для плотности свободной энергии упругой деформации.

Любую деформацию нематика можно свести к трем главным типам деформаций (рис. 2.1): деформации поперечного изгиба, или S -деформации (греч. *splay* – клин), деформации продольного изгиба, или B -деформации (англ. *band* – лента), и деформации кручения, или T -деформации (англ. *torsion* – кручение). На рис. 2.1 изображены также

изменения направления директора названных видов деформации относительно координатных осей.

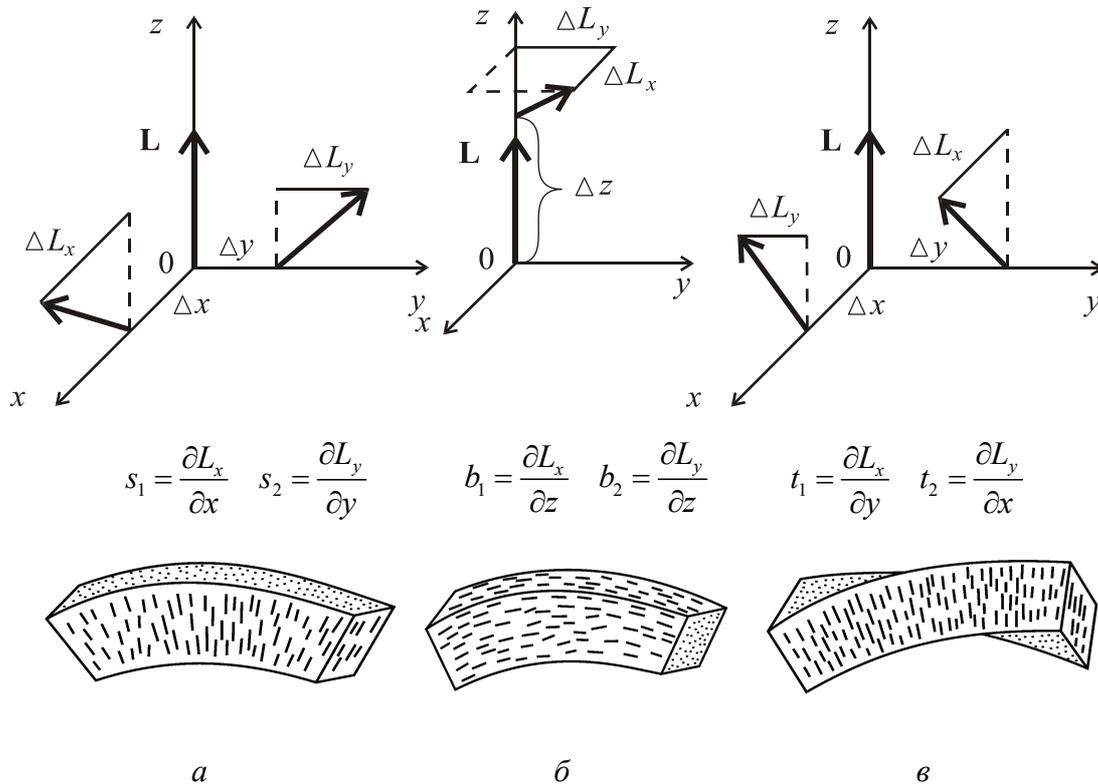


Рис. 2.1. Главные типы простых деформаций в нематике (а – поперечный изгиб (S -деформация), константа упругости K_{11} ; б – продольный изгиб (B -деформация), константа упругости K_{33} ; в – кручение (T -деформация), константа упругости K_{22})

При S -деформации отклонения директора \mathbf{L} возможны в плоскостях zox и zoy при перемещении вдоль оси x и, соответственно, оси y . Тогда главные относительные деформации поперечного изгиба (рис. 2.1, а) будут определяться градиентами $s_1 = \partial L_x / \partial x$ и $s_2 = \partial L_y / \partial y$. В случае B -деформации отклонения директора \mathbf{L} при перемещении вдоль оси z возможны в любом направлении вокруг этой оси, и абсолютные деформации для этого случая определяют x - и y -компоненты директора: ΔL_x и ΔL_y . Относительные деформации продольного изгиба определяются градиентами $b_1 = \partial L_x / \partial z$ и $b_2 = \partial L_y / \partial z$ (рис. 2.1, б). Главные деформации кручения связаны с поворотами директора во-

круг осей x и y при перемещении вдоль соответствующих осей. Относительные деформации кручения (рис. 2.1, в) определяются градиентами $t_1 = \partial L_x / \partial y$ и $t_2 = \partial L_y / \partial x$.

Деформации изгиба и кручения в жидких кристаллах существенно отличаются от аналогичных деформаций упругого твердого тела. Деформация кручения нематика лишь внешне напоминает закручивание упругого твердого стержня, при котором элементы твердого тела испытывают неоднородный сдвиг тем больший, чем дальше элемент находится от оси стержня. В нематику кручение связано лишь с поворотом директора, и отсутствуют поступательные перемещения. При продольном или поперечном изгибах нематика отсутствуют растяжение и сжатие, как при деформации изгиба твердого тела, а происходит лишь изменение ориентации директора \mathbf{L} .

Формулу для объемной плотности свободной энергии упругой деформации жидкого кристалла в пределах континуальной теории получил Ф. Франк. Она называется формулой Франка и записывается через соответствующие градиенты директора:

$$f = \frac{1}{2} \left\{ K_{11} \left(\frac{\partial L_x}{\partial x} + \frac{\partial L_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left(\frac{\partial L_x}{\partial y} - \frac{\partial L_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left[\left(\frac{\partial L_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial L_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right\}, \quad (2.1)$$

где константы упругости K_{11} , K_{22} и K_{33} определяют, соответственно, деформации поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба. При получении формулы (2.1) была учтена симметрия нематических жидких кристаллов, поэтому она описывает упругие свойства нематиков. В символах векторного анализа формула (2.1) имеет вид:

$$f = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{L})^2 + K_{22} (\mathbf{L} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{L})^2 + K_{33} (\mathbf{L} \times \operatorname{rot} \mathbf{L})^2 \right]. \quad (2.2)$$

Континуальную теорию можно применять и для других типов жидких кристаллов (холестериков, смектиков), тогда в формуле Франка появятся дополнительные члены.

Формула Франка является основой теоретического рассмотрения всех электро- и магнитооптических явлений. Константы упругости входят в выражения для пороговых напряжений переориентации жидких кристаллов в электрических или магнитных полях (эффект Фредерикса), во времена включения и выключение разных электрооптических эффектов. Поэтому эти константы являются одними из самых важных параметров жидкого кристалла. Константы упругости, будучи феноменологическими параметрами, определяются опытным путем. Большинство методов их измерения базируется на исследованиях эффекта Фредерикса. Поскольку f – это энергия, отнесенная к единице объема, а L – единичный вектор (безразмерный), то K , как это вытекает из уравнения (2.1), имеет размерность силы. Можно теоретически оценить порядок величины коэффициентов упругости. Из физических соображений их величина имеет порядок U/r , где U – энергия взаимодействия между молекулами, r – молекулярные размеры. Типичные значения $U \approx 0,09$ эВ и $r \approx 14$ Å. Тогда $K \approx 10^{-11}$ Н. Экспериментальные значения K имеют такой же порядок величины. Например, для параазоксианизола при $t = 120$ °С $K_{11} = 0,7 \cdot 10^{-11}$ Н, $K_{22} = 0,43 \cdot 10^{-11}$ Н и $K_{33} = 1,7 \cdot 10^{-11}$ Н. Из примера видно, что $K_{33} > K_{11} > K_{22}$. Как показано экспериментально, такое соотношение между коэффициентами упругости имеет место для всех нематиков. Это означает, что наиболее легко в нематике вызвать деформацию кручения, которая определяется константой упругости K_{22} , а наиболее трудно – деформацию продольного изгиба, которая определяется модулем K_{33} . При деформации продольного изгиба наряду с поворотом молекулы вокруг короткой оси надо выгибать еще жесткие молекулы вдоль их длинных осей, а при деформации кручения происходит лишь поворот молекул вокруг коротких осей. Экспериментально установлено также, что коэффициенты упругости сильно зависят от температуры и скачком уменьшаются к нулю в точке просветления. Пример таких зависимостей показан на рис. 2.2.

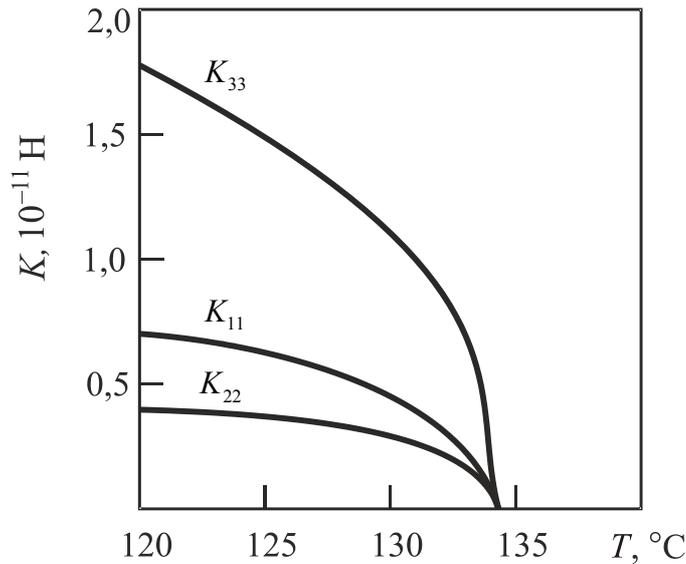


Рис. 2.2. Температурная зависимость констант Франка для параазоксианизола

Формула Франка для нематиков в общем виде (2.1) довольно сложная для практического использования. Часто для расчетов используют одноконстантное приближение, когда предполагается, что все три константы упругости равны между собой, то есть $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Тогда уравнение (2.2) приобретет такой вид:

$$f = \frac{1}{2} K (\operatorname{div} \mathbf{L})^2. \quad (2.3)$$

Для одномерного случая это уравнение упростится к такому:

$$f = \frac{1}{2} K \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2,$$

где θ – угол отклонения директора на расстоянии x .

Одноконстантное приближение дает хорошие результаты при качественном рассмотрении явлений, связанных с деформациями нематиков.

Свободная энергия упругой деформации жидкого кристалла является квадратичной функцией от величины деформации, как и для твердых кристаллов. Однако абсолютные значения этой энергии для

жидких кристаллов на много порядков меньше, чем для твердых. Это одна из причин высокой чувствительности жидких кристаллов к действию внешних полей.

Минимальные значения свободной энергии для любой физической системы соответствуют ее равновесному состоянию. Для нематиков равновесным является состояние с однородной ориентацией директора L . Отклонение от однородного распределения можно вызвать действием внешнего поля (электрического, магнитного). Поэтому равновесное состояние деформированного нематика возможно лишь при наличии внешних полей, которые уравнивают упругие силы. При наличии внешнего поля к уравнению Франка добавляется энергия взаимодействия этого поля с нематиком $f_{\text{эл}} = -\epsilon_0 \Delta\epsilon (\mathbf{E}L)^2 / 2$ для электрического поля, или $f_{\text{магн}} = \mu_0 \Delta\chi (\mathbf{B}L)^2 / 2$ для магнитного поля, где $\Delta\epsilon$ и $\Delta\chi$, соответственно, диэлектрическая и магнитная анизотропии. С условия минимума свободной энергии находят равновесную конфигурацию директора в образце нематика при наличии внешнего поля. Такое распределение директора имеет место, например, в тонком слое нематика, переориентированного действием электрического поля (см. рис. 3.3).

Состояние деформированного внешним полем нематика, которое описывает континуальная теория, соответствует случаю, когда директор $L(\mathbf{r})$ меняется плавно. Однако характерными для нематиков являются также случаи, когда ориентация L сменяется скачком. Разрывы в ориентации директора наблюдаются, например, вблизи дисклинаций, которые являются дефектами жидких кристаллов.

Дисклинации в текстурах нитевидного вида наблюдаются в сравнительно толстых неориентированных образцах нематиков при рассмотрении их в поляризационный микроскоп при скрещенных поляроидах (см. рис. 1.12, а). Иногда наблюдается система точек, соединенных двумя или четырьмя темными полосами (нитьями). Эти точки называют ядрами, темные нити – дисклинациями, а саму текстуру – шпирен-текстурой (см. рис. 1.12, б). Концы этих нитей могут прикрепляться к стенкам, с которыми контактирует нематик, тогда дискли-

нация в точке закрепления имеет вид точки (ядра), а сами нити могут свободно плавать, принимая разнообразнейшую форму.

Согласно континуальной теории, нематик старается принять равновесную конфигурацию с параллельной ориентацией директора. Однако внешние факторы могут изменить характер этой ориентации. Такими могут быть выступы или впадины на твердой поверхности, к которой касается нематик, посторонние твердые включения, пузырьки, микрокристаллики в жидком кристалле и др., которые и создают резко неоднородное распределение директора. Ориентация директора непрерывно меняется от точки к точке, но непрерывность резко нарушается возле самых дисклинаций. Наиболее резко директор меняет ориентацию в центре дефекта, где имеет место разрыв непрерывного плавного изменения ориентации L . В деформированном нематике возникают упругие силы, которые при некоторой конфигурации распределения директора приходят в равновесие с внешними силами. Континуальная теория упругости нематика дает возможность найти все возможные конфигурации распределения директора возле дисклинаций с условия минимума свободной энергии деформированного нематика. Эту задачу решил Ф. Франк, объяснив физическую природу дисклинаций. Он же ввел и сам термин «дисклинация».

Примеры возможных конфигураций распределения директора показаны на рис. 2.3. Эти распределения касаются двумерного случая. В трехмерном пространстве точки превращаются в линии для третьего измерения. Эти линии и точки являются местами разрыва оптической непрерывности среды на дефектах ориентации директора.

Возникновение упругих сил вблизи дисклинаций сопровождается увеличением энергии системы. Поэтому дефекты энергетически невыгодны и должны исчезать сами по себе. Однако этому мешают внешние факторы. Нити прикрепляются своими концами к разным неоднородностям, сцепляются между собой, образуя сетки, которые и противодействуют взаимоничтожению. Равновесной конфигурации распределения директора соответствует минимум суммарной свободной энергии в присутствии внешних сил, которые уравнивают упругие силы.

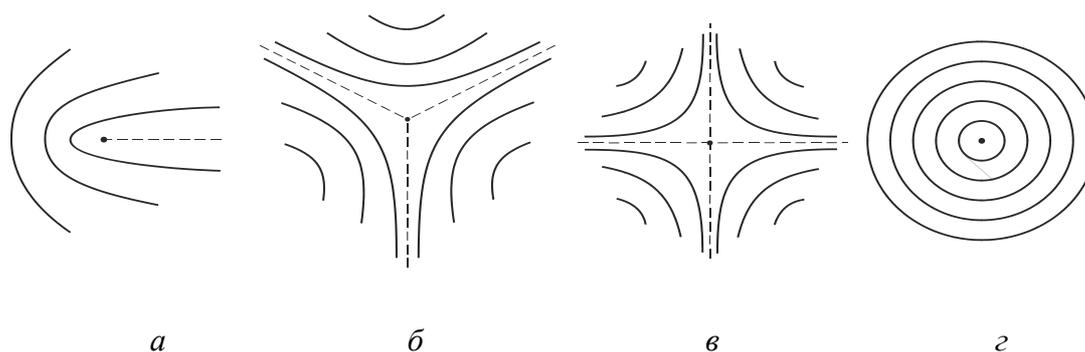


Рис. 2.3. Примеры возможных конфигураций распределения директора возле дисклинаций в нематике

2.2. Вязкость жидких кристаллов

Величина вязкости жидких кристаллов одного порядка с вязкостью обычных жидкостей. Однако их течение отличается от течения изотропных жидкостей вследствие наличия в мезофазе ориентационной упорядоченности молекул и связанной с ней зависимости коэффициентов вязкости от ориентации директора L , которая может меняться в зависимости от скорости потока. Течение может искажать ориентационную упорядоченность молекул, и, наоборот, изменение ориентации, например, внешним полем, может вызвать в нематике потоки.

Вязкость жидких кристаллов (внутреннее трение) – свойство оказывать сопротивление поступательному перемещению молекул жидкости и ориентационному движению директора L .

Анизотропия вязкости, то есть зависимость коэффициентов вязкости от ориентации директора, значительно усложняет экспериментальные исследования вязкости при измерении ее стандартными вискозиметрами, поскольку в таких опытах выразительно проявляется

неньютоновский характер потоков мезофазы, который состоит в зависимости коэффициента вязкости от градиента скорости.

Специфической особенностью жидких кристаллов является также наличие в них, наряду со сдвиговой, поворотной вязкости, когда при отсутствии поступательного движения молекул возможен лишь поворот директора, или наоборот – поворот директора может сопровождаться также поступательным движением молекул. Однако в обоих случаях повороты директора связаны с диссипативными процессами в жидком кристалле. Это означает, что в жидких кристаллах имеют место два типа диссипативных потерь: потери в обычных явлениях сдвиговой вязкости и потери, связанные с поворотом директора.

Экспериментально сдвиговая вязкость жидких кристаллов детально исследована лишь для нематиков. Наиболее надежные результаты таких исследований получены в условиях строгой фиксации условий эксперимента, когда внешним магнитным полем достигалась определенная ориентация директора по отношению к направлениям потока и градиента скорости. Геометрию таких опытов показано на рис. 2.4.

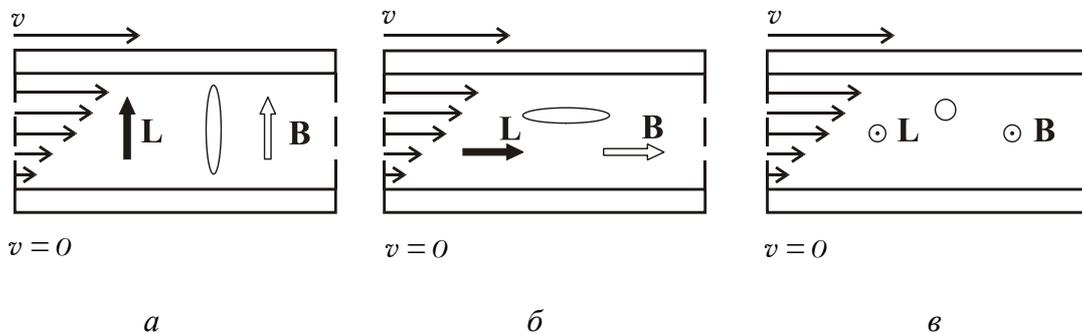


Рис. 2.4. Коэффициенты сдвиговой вязкости (а – коэффициент η_1 : директор L параллельный градиенту скорости; б – коэффициент η_2 директор L параллельный направлению потока; в – коэффициент η_3 директор L перпендикулярный к направлению потока и градиента скорости)

Полученные в экспериментах коэффициенты вязкости η_1 , η_2 и η_3 названы коэффициентами Миесовича. Опыты свидетельствуют,

что для всех нематиков $\eta_1 > \eta_3 > \eta_2$, то есть изменив направление магнитного поля, можно изменить и коэффициент вязкости. На рис. 2.5 показана типичная зависимость коэффициентов вязкости от температуры для нематиков. В изотропной фазе вязкость нематика характеризуется одним коэффициентом. Наименьшую вязкость имеют нематик, самую большую – смектики, а вязкость холестериков имеет промежуточное значение. Абсолютные значения коэффициентов вязкости для типичного нематика параазоксианизола при 122 °С такие:

$$\eta_1 = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad L \parallel \text{grad } v ;$$

$$\eta_2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad L \parallel v ;$$

$$\eta_3 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad L \perp v, \text{ grad } v .$$

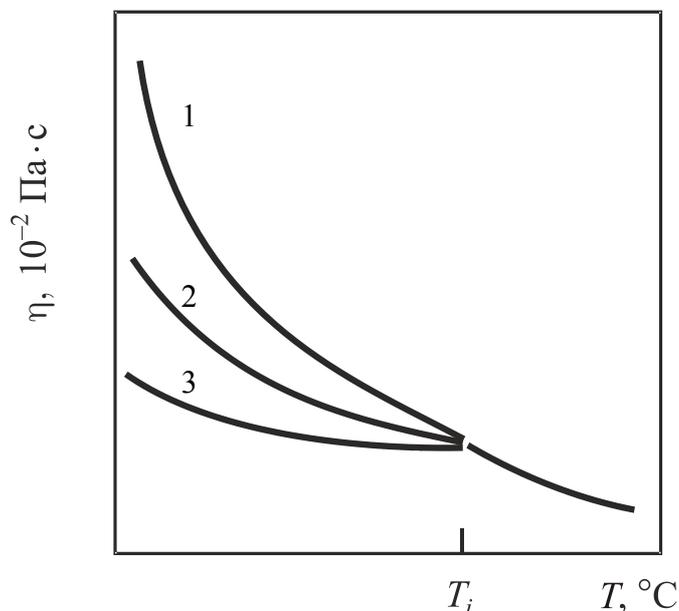


Рис. 2.5. Температурная зависимость коэффициентов Миесовича
(1 – η_1 ; 2 – η_3 ; 3 – η_2)

Для сравнения приведем коэффициенты вязкости воды и глицерина при комнатной температуре. Для воды $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, для глицерина $\eta = 8,3 \cdot 10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Наличие ориентационной упорядоченности молекул в жидких кристаллах приводит как к анизотропии сдвиговой

вязкости, так и к появлению в них поворотной вязкости, которая не имеет аналогов в изотропных жидкостях. Поэтому изучение вязкости жидких кристаллов расширяет представление о вязкости вообще. Жидкий кристалл одновременно может быть охарактеризованным и коэффициентами вязкости (жидкостная «компонента»), и коэффициентом упругости (кристаллическая «компонента»). В этом также состоит двойственность свойств жидких кристаллов.

2.3. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение жидкого кристалла является макроскопическим проявлением сил межмолекулярного взаимодействия анизотропных молекул мезогена с поверхностью.

Феноменологический параметр, который определяет энергию взаимодействия жидкого кристалла с поверхностью, – коэффициент поверхностного натяжения σ . Знание этого параметра жидкого кристалла важно не только при теоретических расчетах, но и при решении практических задач: величина σ обеспечивает условия для получения определенной ориентации молекул нематика на твердых поверхностях в дисплеях, определяет капиллярные силы при создании электрооптических ячеек на основе нематиков и др. Установлено феноменологическое правило, которое определяет тип ориентации директора возле поверхности твердого тела, связанное с соотношением коэффициентов поверхностного натяжения твердого тела σ_t и жидкого кристалла $\sigma_{жк}$.

Коэффициент поверхностного натяжения σ жидких кристаллов измеряют традиционными методами, которые используют и для изотропных жидкостей. Исследование поверхностного натяжения разными методами показало, что абсолютные значения σ для жидких кристаллов разного типа при температурах близких к изотропному переходу находятся в пределах $0,026 \div 0,035$ Дж/м². Для сравнения σ воды при комнатной температуре составляет $0,083$ Дж/м². Параметр σ в жидких кристаллах является анизотропным. *Анизотропия поверхно-*

стного натяжения – это его зависимость от ориентации директора на поверхности жидкого кристалла, которая определяется как $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$, где σ_{\parallel} и σ_{\perp} – коэффициенты поверхностного натяжения, измеренные на образцах из, соответственно, планарной и гомеотропной ориентацией директора на поверхности. Эта анизотропия, например, для МББА составляет величину $4,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², а для 5ЦБ – $5 \cdot 10^{-6}$ Дж/м². Величина σ зависит от структуры молекул жидкого кристалла. Так, при исследовании поверхностного натяжения гомологических рядов было установлено, что σ уменьшается с увеличением номера гомолога. Поверхностное натяжение зависит от температуры. Все исследованные жидкие кристаллы имеют максимальное значение σ непосредственно после перехода в изотропную фазу. Величина пика σ составляет при этом приблизительно 5% от абсолютного значения σ .

2.4. Тепловые свойства жидких кристаллов

Исследование фазовых состояний и фазовых переходов в жидких кристаллах является одной из наиболее актуальных задач физики жидких кристаллов. Эти исследования расширяют представления о фазовом состоянии вещества и физике фазовых переходов. К тому же, температуры фазовых переходов, которые определяют температурный интервал существования мезофазы, а следовательно, и рабочий температурный диапазон функционирования жидкокристаллических устройств, принадлежат к самым важным технологическим параметрам жидких кристаллов.

При нагревании мезогена происходит поэтапное «размораживание» отдельных степеней свободы: при плавлении твердого кристалла разрушается трансляционный порядок, при переходе в изотропную жидкость – ориентационный. Первое плавление происходит при температуре T_k °С и называется *координационным*, второе плавление про-

исходит при температуре просветления T_i °С и называется *ориентационным*. Существование частичной упорядоченности в мезофазе связано с наличием анизотропии межмолекулярных взаимодействий, которая подтверждена спектроскопическими исследованиями. В мезофазе может наблюдаться целый ряд промежуточных фазовых состояний, что связано со сложным характером межмолекулярных взаимодействий. Схема переходов между разными типами мезофаз отображает многостадийное плавление мезогена.

Наиболее распространенными методами определения температур фазовых переходов являются: капиллярный метод, метод поляризационного микроскопического анализа, дифференциально-термического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. Первые два метода являются более доступными, поскольку не нуждаются в дорогом промышленном оборудовании и сложных методиках обработки результатов экспериментов. Рассмотрим эти два метода.

В *капиллярном методе* капилляр заполняют некоторым количеством мезогена в твердом состоянии, нагревают препарат с определенной скоростью и наблюдают за его преобразованиями. Воспользовавшись термопарой, опущенной в капилляр, отмечают температуру образца. При равномерном нагревании температура твердого кристалла со временем монотонно возрастает, как показано на кривой нагревания (рис. 2.6). При температуре T_k твердый кристалл плавится в мутную непрозрачную жидкость, которая является мезофазой. Температура препарата до полного расплавления твердого кристалла не изменяется. Все подведенное тепло при этом тратится на разрушение кристаллической решетки (координационное плавление). При переходе мутного расплава в прозрачную жидкость температура также не изменяется. Происходит ориентационное плавление при температуре просветления T_i . Наличие на кривых нагревания горизонтальных участков свидетельствует о том, что и координационное, и ориентационное плавления сопровождаются скрытыми теплотами переходов λ_k и λ_i . Для всех термотропных жидких кристаллов скрытая теплота коор-

динационного плавления λ_k , обычно, на порядок больше скрытой теплоты ориентационного плавления λ_i .

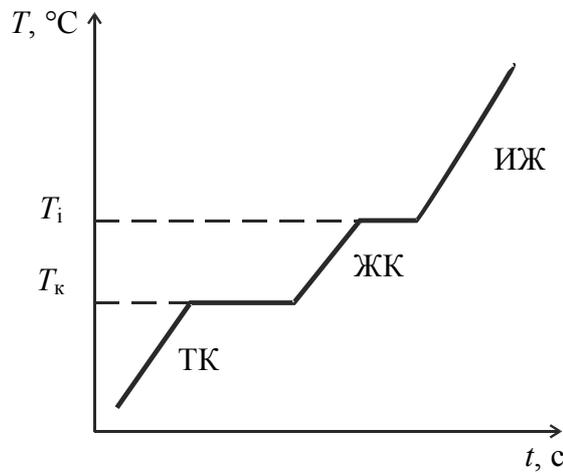


Рис. 2.6. Кривая нагревания жидкого кристалла

Так, для параазоксианизола $\lambda_k = 2,96 \cdot 10^4$ Дж/кг, а $\lambda_i = 5,74 \cdot 10^2$ Дж/кг.

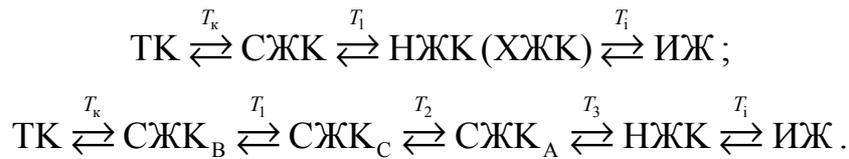
Если прекратить нагревание, мезоген начнет охлаждаться. Состоятся обратные переходы, которые сопровождаются выделением теплот λ_i и λ_k . Кривая охлаждения практически будет зеркальным отображением кривой нагревания. Схема фазовых переходов для таких мезогенов имеет вид:



Такой ход фазовых переходов с поглощением (выделением) теплот переходов свидетельствует, что переходы при температурах T_k и T_i являются фазовыми переходами первого рода, а мезофаза является самостоятельным термодинамически стабильным фазовым состоянием вещества.

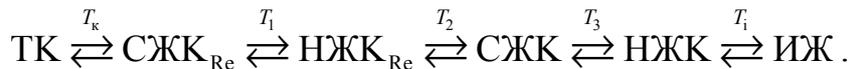
Некоторые жидкие кристаллы склонны к полиморфизму. *Полиморфизм* – это свойство вещества существовать в нескольких кристаллических модификациях, которые отличаются между собой и структурой, и физическими свойствами. Полиморфизм существует как у твердых кристаллов, так и в жидких. Жидкие кристаллы, склон-

ные к полиморфизму, образуют разные жидкокристаллические модификации в пределах температурного интервала существования мезофазы. При нагревании таких мезогенов происходит ряд фазовых переходов при температурах $T_k, T_1, T_2, \dots, T_i$. Температуры T_1, T_2, \dots – точки переходов между разными полиморфными модификациями внутри жидкокристаллической фазы. Чаще всего в мезогенов наблюдаются по несколько смектических модификаций. Схемы фазовых переходов для этих случаев могут быть такими:



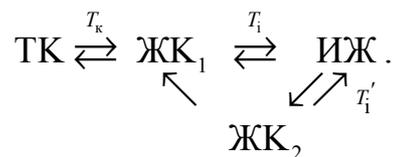
Есть вещества с большим числом смектических модификаций. Полиморфизм характерный не только для индивидуальных мезогенов, но и для их смесей.

Среди жидких кристаллов случаются и реентрантные (возвратные) фазы, схема переходов в которых имеет вид:



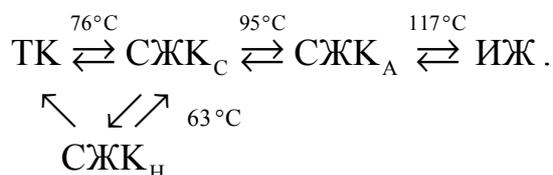
В цепи фазовых преобразований не существует переходов типа $\text{НЖК} \rightleftharpoons \text{ХЖК}$. Это означает, что термодинамически нематики и холестерики являются эквивалентными.

Большинство жидких кристаллов в плане обратимости температурных преобразований являются *энантиотропными* – в них мезофаза образуется как при нагревании, так и охлаждении. Таким мезогенам соответствуют все приведенные схемы. Однако существуют мезогены, в которых мезофаза образуется лишь при охлаждении. Для таких мезогенов схема фазовых преобразований соответствует формуле:



Эти жидкие кристаллы называют *монотропными*. В них монотропная модификация ЖК_2 является неустойчивой относительно мо-

дификации ЖК₁. При медленном охлаждении изотропной жидкости образовывается более стойкая модификация ЖК₁, при быстром – менее стойкая модификация ЖК₂. Переход изотропной жидкости как в стойкую модификацию ЖК₁ так и в неустойчивую ЖК₂ является обратным, а переход ЖК₂ в ЖК₁ – невозвратным: более стойкая модификация ЖК₁ не может переходить в менее стойкую модификацию ЖК₂. Менее стойкая моноотропная модификация ЖК₂ всегда переходит в изотропную жидкость при более низкой температуре T_i' по сравнению с температурой T_i перехода в изотропную жидкость из модификации ЖК₁ ($T_i' < T_i$). Поэтому переход изотропной жидкости к модификации ЖК₂ возможен при условии, если жидкость охлаждается до температуры, более низкой чем температура перехода к модификации ЖК₁. Это означает, что изотропная жидкость становится переохлажденной относительно модификации ЖК₁. Например, моноотропная смектика *H* образовывается в *n*-децилоксибензилиден-*n*-амино-2-метилбутилциннамате согласно схеме:



Жидкие кристаллы и особенно их смеси склонны к сильному переохлаждению. В таком состоянии они могут находиться довольно продолжительное время, причем время существования вещества в жидкокристаллической фазе для переохлажденных моноотропных нематических смесей больше, чем для чистых компонентов.

Полиморфизм в жидких кристаллах означает наличие разных типов упорядоченных жидкокристаллических структур и предусматривает возможность существования большого количества разных видов фазовых переходов в таких системах. Так, в смектиках разного типа вследствие слоистости структуры сохраняется одномерный трансляционный порядок. В смектических слоях трансляционная упорядоченность или отсутствует, или имеет место двумерный трансляцион-

ный порядок из гексагональной или моноклинной упаковками молекул. Ориентация молекул в смектических слоях при этом может быть нормальной к смектическим слоям или наклонной. Комбинации этих типов структурных упорядоченностей определяют структуру отдельных видов смектиков. Поэтому при нагревании мезогена, кроме переходов ТК → мезофаза и мезофаза → ИЖ, могут происходить фазовые переходы в пределах мезофазы.

При переходах ТК → мезофаза происходит координационное плавление (двух- или трехмерное), которое сопровождается заметными теплотами переходов. Эти переходы за всеми признаками являются фазовыми переходами первого рода. Большинство типов мезофаз при плавлении непосредственно переходят в изотропное состояние, но отдельные смектические мезофазы при нагревании проходят через промежуточные смектические и нематическую (холестерическую) фазы. Анализ фазовых переходов НЖК(ХЖК) \rightleftharpoons ИЖ в пределах приближения самосогласованного поля (теория Майера – Заупе) показал, что ориентационное плавление является также фазовым переходом первого рода. В пределах мезофазы наиболее типичными являются переходы между смектическими и нематической (холестерической) мезофазами, при которых происходит одномерное координационное плавление: исчезает дальний одномерный трансляционный порядок и полностью сохраняется ориентационный. Фазовые переходы между смектическими мезофазами происходят вследствие изменения симметрии упаковки молекул в смектических слоях (упорядоченная структура – неупорядоченная, моноклинная система – гексагональная, нормальная ориентация – наклонная и т.п.). При таких переходах происходит двумерное координационное плавление и сохраняется одномерный трансляционный порядок. Переходы с изменением типа симметрии упаковки молекул или связанные с одномерным плавлением в разных мезогенов могут быть фазовыми переходами как первого, так и второго рода. Между некоторыми смектическими модификациями они происходят практически без затрат скрытой теплоты перехода, поэтому их

иногда считают фазовыми переходами второго рода. Однако физика фазовых переходов в жидких кристаллах еще недостаточно изучена.

Простым, но довольно информативным методом изучения полиморфизма является *метод поляризационно-микроскопического анализа*. Наряду с определением температур фазовых переходов он дает возможность идентифицировать тип мезофазы за видом характерных текстур. При исследовании жидких кристаллов этим методом образцы готовят в виде тонких пленок, помещенных между предметным и покровным стеклышками, и наблюдают в микроскоп в естественном или поляризованном свете. При этом нужно обеспечить равномерное нагревание или охлаждение образца в специальном нагревателе, размещенном на столике поляризационного микроскопа. В микроскопе наблюдается картина, которую называют текстурой.

2.5. Диэлектрические свойства

Макроскопическим параметром, который характеризует поляризацию жидкого кристалла в электрическом поле, является *диэлектрическая проницаемость* ϵ . Речь идет о статической диэлектрической проницаемости, которая измеряется на низких частотах, как правило, радиочастотного диапазона ($f = 10^3 \div 10^7$ Гц) емкостным методом. На этих частотах диэлектрическая поляризация определяется не только электронной поляризуемостью молекул, а в значительной мере и дипольным ориентационным механизмом. Величина статической диэлектрической проницаемости НЖК с однородной ориентацией директора имеет разные значения в зависимости от направления в кристалле. Величина диэлектрической анизотропии определяется как $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – диэлектрические проницаемости, измеренные, соответственно, вдоль и поперек направления директора L . Диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ является одним из самых важных параметров жидкого кристалла, который определяет его поведение в электрическом поле.

Диэлектрическая анизотропия НЖК может быть положительной и отрицательной. Величина и знак $\Delta\epsilon$ зависят от химической структуры молекул нематика, температуры и частоты электрического поля. Абсолютные значения $\Delta\epsilon > 0$ для известных нематиков всегда больше абсолютных значений $\Delta\epsilon < 0$. Например, для цианофениловых эфиров $\Delta\epsilon$ достигает значений +30, для МББА $\Delta\epsilon = -0,59$, а для ПАА $\Delta\epsilon = -0,7$. Для получения нематиков с большим значением $\Delta\epsilon > 0$ достаточно присоединить до одного из концов молекулы довольно полярную группу, направленную вдоль длинной оси молекулы. В некоторых широкотемпературных нематиков удалось получить положительную диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon = 70 \div 90$.

Значительное количество электрооптических исследований и большинство применений НЖК выполнено на смесях мезогенов. Используя смеси, можно плавно изменять в широких пределах и диэлектрическую анизотропию. Так, при смешивании нематиков с положительной и отрицательной диэлектрической анизотропиями удается получать жидкие кристаллы с диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon$ от -5 до $+25$ и больше.

Знак диэлектрической анизотропии определяется соотношением между анизотропией электронной поляризуемости молекулы и величиной и направлением постоянного дипольного момента молекулы относительно ее длинной оси. Нематики, молекулы которых имеют продольный дипольный момент (или образуют с осью молекулы небольшой угол) имеют $\Delta\epsilon > 0$. Если молекула имеет поперечный (или близкий к этому) момент, то $\Delta\epsilon < 0$. Это свидетельствует о том, что основную часть полной диэлектрической поляризации нематика составляет механизм ориентации постоянных диполей молекул. С увеличением температуры $\Delta\epsilon$ уменьшается, что связано с уменьшением степени упорядоченности S нематической мезофазы. На рис. 2.7 приведены характерные температурные зависимости компонент ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} для нематиков с разным знаком $\Delta\epsilon$.

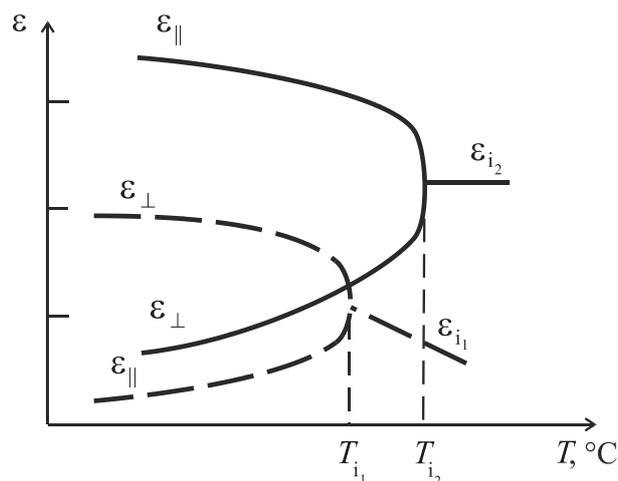


Рис. 2.7. Температурная зависимость диэлектрических постоянных для двух типов нематиков (сплошные кривые – нематик с $\Delta\epsilon > 0$; штриховые кривые – нематик с $\Delta\epsilon < 0$)

Характерной для нематиков является частотная зависимость диэлектрических постоянных (дисперсия), причем ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} в НЖК имеют разные области дисперсии. Дисперсия ϵ_{\parallel} , как правило, является более низкочастотной, причем в некоторых нематиках могут наблюдаться и две области дисперсии ϵ_{\parallel} . Различие в частотных зависимостях ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} заложена в механизме диэлектрической поляризации нематика, который преимущественно имеет дипольно-ориентационную природу. Частотная зависимость ϵ_{\parallel} определяется вращением молекул нематика вокруг их коротких осей, а дисперсия ϵ_{\perp} связана с вращением молекул вокруг длинных осей. Повороты вокруг коротких осей связаны с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия, которые ответственны за дальний ориентационный порядок в нематике. Поэтому наличие низкочастотной (сотни или тысячи герц) области дисперсии ϵ_{\parallel} является уникальным, типичным лишь для нематиков явлением, связанным с межмолекулярным взаимодействием и ориентационным порядком. Повороты вокруг длинных осей не приводят к нарушению нематического порядка.

Силы межмолекулярного взаимодействия, ответственные за ориентационный порядок в мезофазе, для разных типов поворотов в раз-

ной степени препятствуют таким поворотам. Эти силы тормозят вращение молекул вокруг коротких осей, увеличивая время релаксации и снижая тем самым частоту дисперсии ϵ_{\parallel} . Увеличение степени упорядоченности нематика понижает частоту дисперсии ϵ_{\parallel} и увеличивает частоту дисперсии ϵ_{\perp} . Физически это означает, что в более упорядоченном нематике вращение диполя более свободное, когда оно осуществляется вокруг длинной оси (ϵ_{\perp}) и более приторможенное при поворотах вокруг короткой оси (ϵ_{\parallel}). Эта анизотропия молекулярного вращения дает возможность объяснить две области дисперсии $\Delta\epsilon$, связанные с частотной зависимостью ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} .

Вторая область дисперсии ϵ_{\parallel} совпадает с областью дисперсии ϵ_{\perp} . Это можно объяснить вкладом поперечной составляющей дипольного момента в ϵ_{\parallel} за счет неполной ориентационной упорядоченности нематика ($S < 1$). Поэтому в нематиках, молекулы которых имеют дипольный момент, строго ориентированный вдоль длинной оси, вторая область дисперсии ϵ_{\parallel} не наблюдается. Две области дисперсии наблюдаются, например в ПАА. Дисперсии ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} нематика изображено на рис. 2.8.

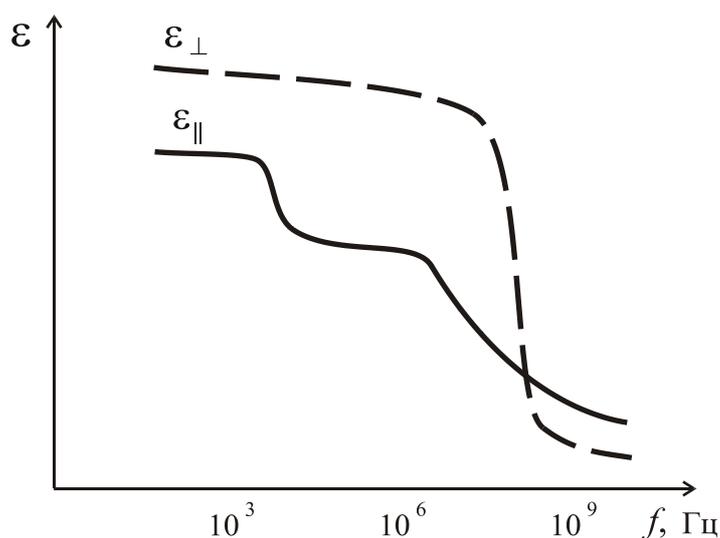


Рис. 2.8. Частотная зависимость диэлектрических постоянных нематика

Частотная зависимость ε_{\parallel} у некоторых случаях может привести к изменению знака $\Delta\varepsilon$. При некоторой частоте f_i вследствие низкочастотной дисперсии ε_{\parallel} происходит инверсия знака диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon$ нематика. Эта частота для некоторых нематиков может быть довольно низкой. Так, для некоторых смесей НЖК удалось получить инверсию знака $\Delta\varepsilon$ с такими параметрами: при $f = 200$ Гц $\Delta\varepsilon_1 = +5,4$; при $f \geq 40$ кГц $\Delta\varepsilon_2 = -4$, а частота инверсии $\Delta\varepsilon$ при комнатной температуре составляла $f_i = 6$ кГц. Инверсия знака $\Delta\varepsilon$ может существенно изменить электрооптическое поведение нематика в электрическом поле.

2.6. Электропроводность жидких кристаллов

Жидкие кристаллы являются органическими веществами, поэтому учитывая их молекулярное строение они не должны бы проводить электрический ток. Однако эксперименты свидетельствуют, что они всегда имеют заметную электропроводность, а это означает, что в них есть носители тока, которые образовались в объеме образца, или попали в него из электродов. Эта электропроводность σ очень низкая, порядка 10^{-8} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, поэтому жидкие кристаллы одновременно характеризуются, кроме этого, диэлектрической проницаемостью ε .

Вследствие анизотропии молекул и спонтанной ориентационной упорядоченности электропроводность, как и другие характеристики жидкого кристалла, является анизотропной, то есть она зависит от направления относительно ориентации директора. Мерой анизотропии электропроводности является величина $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$, где индексы \parallel и \perp означают, соответственно, направления, параллельные и перпендикулярные директору. Анизотропия всех нематиков положительная ($\Delta\sigma > 0$). Величину анизотропии иногда удобно показывать через отношение этих электропроводностей. Например, для МБА и ПАА отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 1,5$. Поскольку холестерики по характеру упорядо-

ченности на молекулярном уровне тождественны нематикам, то они также имеют положительную анизотропию электропроводности ($\Delta\sigma > 0$). В смектиках $\Delta\sigma < 0$, что является следствием слоистости структуры этих мезофаз, то есть проводимость в направлении смектических слоев (перпендикулярно директору) большая. В узком температурном интервале вблизи фазового перехода в смектику нематики могут иметь также негативную анизотропию электропроводности. Аномалии в поведении анизотропии электропроводности нематиков в этом случае происходят вследствие наличия в нематической фазе зародышей (остатков) смектической мезофазы, которая имеет слоистую структуру и обеспечивает нематику $\Delta\sigma < 0$.

Для характеристики неориентированного образца нематика иногда пользуются понятием «изотропная проводимость» σ , которая связана с σ_{\parallel} и σ_{\perp} таким соотношением: $\sigma = (\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp})/3$. Анизотропию $\Delta\sigma$ измеряют на омическом участке вольтамперной характеристики. Эти характеристики для плоской и гомеотропной ориентаций имеют одинаковый вид, и значения токов I_{\parallel} и I_{\perp} при соответствующем напряжении отличаются между собой согласно величины анизотропии $\Delta\sigma$. В более сильных полях вклад в ВАХ может вносить гидродинамическая составляющая тока.

Анизотропией электропроводности, как и диэлектрической анизотропией, можно управлять, вводя определенные легирующие примеси. Если для чистых нематиков (или их смесей) $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ составляет в среднем $1,4 \div 1,6$ то после введения донорных или акцепторных примесей это отношение уменьшается к значениям $1,05 \div 1,3$. При введении ионных примесей анизотропия, наоборот, возрастает и может достигать значений $1,8$. При легировании нематиков разными примесями можно получить любое промежуточное значение анизотропии σ . Это означает, что величина анизотропии является лишь условной характеристикой самого нематика, хотя и отображает в определенной степени его анизотропные свойства. Анизотропия электропроводности σ отображает анизотропию подвижности μ носителей тока, а также анизотропию вязкости η мезогена.

Температурная зависимость электропроводности жидких кристаллов нематического, холестерического и смектического типов в пределах каждого фазового состояния имеет экспоненциальный характер и удовлетворительно описывается законом Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT),$$

где σ_0 – постоянная, которая формально характеризует проводимость при $T \rightarrow \infty$; ΔE_σ – термическая энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана. В областях фазовых переходов наблюдаются существенные отклонения от этой зависимости. Независимо от величины отношения $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ температурные зависимости этих проводимостей одинаковые. В мезофазе отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ практически не зависит от температуры, и лишь вблизи температур фазовых переходов наблюдается такая зависимость.

Доказано, что электропроводность жидких кристаллов примесная, причем носителями тока в них являются ионы. Это подтверждают следующие экспериментальные факты:

1. Электропроводность зависит от степени очистки жидкого кристалла. Достигнутый очисткой уровень электропроводности такой, что ею можно управлять в широком диапазоне путем введения контролируемых примесей. Этот диапазон для нематиков составляет $10^{-6} \div 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$.

2. Ионная электропроводность материала всегда сопровождается переносом в нем вещества вследствие электролиза. Отложения на электродах вещества из-за прохождения электрического тока выявить не удалось вследствие очень малой электропроводности, но явление электроочистки, которое наблюдается в жидких кристаллах, является следствием электролиза.

3. В жидких кристаллах выполняется эмпирическое правило Вальдена $\mu \cdot \eta = \text{const}$, которое указывает на связь подвижности μ носителей тока и вязкости η мезогена, что является прямым следствием ионного характера электропроводности жидкого кристалла.

4. Следствием ионного механизма электропроводности является макроскопическое движение вещества, которое наблюдается в некоторых условиях при протекании тока через жидкие кристаллы. Явление аномальной ориентировки нематика в электрическом поле всегда сопровождается гидродинамическими потоками.

Механизмы генерации носителей тока (ионов) в жидких кристаллах имеют электрохимическую природу. Носители тока образуются вследствие электролитической диссоциации примесей или (очень редко) молекул мезогена в объеме или вследствие инъекции их на границе «электрод – жидкий кристалл». Важным этапом в процессе инъекции ионов в объем жидкого кристалла является образование на границе раздела «электрод – жидкий кристалл» двойного электрического слоя. Процесс образования этого слоя происходит без внешнего поля вследствие окислительно-восстановительных электрохимических процессов. Двойной электрический слой состоит из плотной и диффузной частей, в которых преобладают ионы противоположных знаков. Вследствие малой толщины ($10^{-10} \div 10^{-9}$ м) напряженность электрического поля в слое достигает значений $10^8 \div 10^9$ В/м, а сам слой имеет большую электрическую емкость. Приложение постоянного электрического поля приводит к инъекции ионов в объем жидкого кристалла из диффузной части двойного электрического слоя, которая является резервуаром ионов. В процессе прохождения электрического тока на электроде происходят электрохимические преобразования, самым важным этапом которых являются процессы, связанные с обменом зарядов. Строение двойного электрического слоя практически не зависит от природы металлического электрода, поэтому «инжектирующим» будет контакт жидкого кристалла с любым металлом. Инжекционный механизм генерации носителей тока (ионов) проявляется в постоянном электрическом поле при повышенных напряжениях, которые не должны быть настолько высокими, чтобы появились гидродинамические потоки.

Поскольку концентрация инжектированных ионов быстро снижается по мере отдаления от контакта, инжекционный ток наблюдается лишь в тонких слоях жидкого кристалла. При больших толщинах жи-

дкого кристалла проводимость будет определяться не инжекционными, а объемными носителями. При частотах переменного электрического поля, которые используются в электрооптических экспериментах, эффекты инжекции не имеют существенного значения: вследствие низкой подвижности ионов на этих частотах носители тока остаются локализованными возле электродов.

В случае использования переменных электрических полей в электрооптическую ячейку можно даже ввести тонкую изолирующую прокладку (например, тефлоновую) между электродом и слоем нематика. Электрооптические эффекты, которые наблюдаются при наличии и отсутствии тефлоновой прокладки, в переменных полях окажутся одинаковыми, что может означать отсутствие влияния инжекции на эти эффекты.

О механизме ионной электропроводности в жидких кристаллах наибольшую информацию дают исследования подвижности ионов. Установлено, что подвижность μ носителей тока в мезофазе зависит от температуры по экспоненциальному закону:

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E_\mu / kT),$$

где ΔE_μ – энергия активизации подвижности; μ_0 – постоянная.

Доказано также, что ΔE_μ близкое по значению к ΔE_σ в пределах определенного фазового состояния. Это означает, что температурная зависимость проводимости жидких кристаллов определяется преимущественно механизмом переноса, а не процессом генерации носителей. Подвижность μ , как и электропроводность σ , является анизотропной, причем отношение $\mu_{\parallel} / \mu_{\perp} = \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$, что также указывает на решающую роль процессов переноса в электропроводности. Это отношение зависит от размеров ионов и их формы.

Подвижность носителей тока в жидких кристаллах очень мала и в среднем составляет $5 \cdot 10^{-10}$ м²/В·с. В жидких кристаллах хорошо выполняется эмпирическое правило Вальдена, которое является прямым следствием закона Стокса для движения сферы молекулярных разме-

ров: $\mu \cdot \eta = q/6\pi r_s$, где η – динамическая вязкость; r_s – радиус «стоксовой сферы». Однако полученные из эксперимента значения подвижности носителей тока в жидких кристаллах дают эффективный радиус носителя тока (радиус «стоксовой сферы») почти на порядок больший геометрического радиуса контролировано введенных ионов. Это расхождение объяснено в теории подвижности носителей тока в нематиках, согласно которой сильное неоднородное электрическое поле иона вызывает деформацию поля директора, образуя поляризационную деформационную шубу. Деформационное окружение иона увеличивает его эффективный размер и эффективную массу, которая приводит к снижению его подвижности. Этот чисто жидкокристаллический механизм подвижности носителей заряда нашел подтверждение в зависимости подвижности μ от диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ нематика.

Электропроводность жидких кристаллов в большинстве электрооптических эффектов является нежелательным явлением, которое ухудшает электрооптические характеристики. Поэтому исследуют эти эффекты в переменных электрических полях, когда инжекционные токи становятся несущественными, а объемные заряды не образуются.

В некоторых электрооптических эффектах электропроводность играет решающую роль, и при ее отсутствии эти эффекты не могут происходить (например, электрогидродинамические эффекты). Поэтому при теоретических исследованиях этих эффектов жидкие кристаллы рассматривают как сложные системы, содержащие две подсистемы: подсистему анизотропных молекул, которые собственно образуют мезофазу, и подсистему носителей электрического заряда, которые определяют процессы электропроводности, а при некоторых условиях, и процессы накопления электрических зарядов.

Процессы электропроводности играют важную роль и в многослойных структурах с жидкими кристаллами, таких как металл – диэлектрик – жидкий кристалл – металл, или полупроводник – диэлек-

трик – жидкий кристалл – металл, к которым прикладывают постоянные или низкочастотные переменные электрические поля. Исследование таких структур важно с точки зрения применений жидких кристаллов в методах неразрушающего контроля изделий микроэлектроники. Процессы, связанные с инжекцией носителей тока и накоплением объемных зарядов, определяют распределение пространственно неоднородных электрических полей над дефектами диэлектрика, а также над элементами интегральных схем при контроле их качества с использованием жидких кристаллов. В таких структурах электропроводность жидкого кристалла влияет и на ориентационные электрооптические эффекты.

2.7. Магнитные свойства

По магнитным свойствам жидкие кристаллы, как и большинство органических веществ, относятся к диамагнетикам. При внесении их во внешнее магнитное поле в электронных оболочках атомов или молекул возникают индукционные круговые токи, которые создают магнитные моменты, направленные против этого поля (диамагнитный эффект). Намагниченность диамагнетика M пропорциональна напряженности внешнего поля H :

$$M = \chi H,$$

где χ – диамагнитная восприимчивость.

Жидкие кристаллы имеют анизотропную диамагнитную восприимчивость, причем диамагнитная анизотропия обусловлена преимущественно наличием в молекулах мезогена бензольных колец. Если компонента диамагнитной восприимчивости удлиненных молекул, измеренная вдоль длинной оси, равняется χ_{\parallel} , а поперечная компонента – χ_{\perp} , то анизотропия магнитной восприимчивости вводится как $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Продольную χ_{\parallel} и поперечную χ_{\perp} компоненты диамагнитной восприимчивости нематика можно получить простым сложением

нием соответствующих компонент восприимчивости индивидуальных молекул с учетом степени упорядоченности мезофазы. Оказалось, что анизотропия диамагнитной восприимчивости нематического монокристалла довольно просто выражается через магнитную анизотропию этого самого вещества в твердой фазе и параметр порядка S :

$$\Delta\chi_{\text{НЖК}} = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\text{НЖК}} = S(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\text{ТК}}.$$

Эта формула подтверждается экспериментально, и ее часто используют для определения параметра S по данным измерения $\Delta\chi_{\text{ЖК}}$ и $\Delta\chi_{\text{ТК}}$.

Все жидкие кристаллы, будучи диамагнетиками, имеют отрицательную диамагнитную восприимчивость. Магнитная анизотропия $\Delta\chi$ всех нематиков и смектиков является положительной, то есть $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Эфиры холестерина имеют $\Delta\chi < 0$, но есть холестерики с $\Delta\chi > 0$. Для смесей можно подобрать такой состав компонент, когда $\Delta\chi = 0$.

Температурную зависимость диамагнитной анизотропии нематиков определяет температурная зависимость параметра порядка S . Характер температурной зависимости $\Delta\chi$ приведено на рис. 2.9. С повышением температуры $\Delta\chi$ уменьшается, в т.ч. скачкообразно в точках фазовых переходов. В некоторых мезогенов скачек $\Delta\chi$ в точках фазового перехода $\text{СЖК} \rightleftharpoons \text{НЖК}$ отсутствует, что связывается с возможностью существования в жидких кристаллах фазовых переходов второго рода. Возможность существования в мезогенов как фазового перехода первого рода, так и фазового перехода второго рода при междофазных преобразованиях в пределах мезофазного состояния предусматривает и молекулярно-статистическая теория жидких кристаллов.

Во внешнем магнитном поле бензольные кольца, входящие в структуру молекул жидких кристаллов, стараются ориентироваться так, чтобы напряженность \mathbf{H} была в плоскости кольца. В нематике минимальную энергию имеет такая конфигурация, когда директор \mathbf{L} становится параллельным магнитному полю \mathbf{H} . Тогда в достаточно сильном магнитном поле длинные оси молекул ориентируются параллельно к силовым линиям магнитного поля, и образец, следовательно, может стать монокристаллом. Для переориентации некоторых нема-

тиков толщиной 100 мкм оказывается достаточным поле с напряженностью $H \approx 8 \cdot 10^4$ А/м. Этим методом, как дополнение к другим методам ориентации, пользуются для получения однородных нематических жидких монокристаллов или для переориентации нематика (переход Фредерикса). Магнитное поле используется также для раскручивания холестерической спирали. Сметические жидкие кристаллы через большую вязкость трудно подвергаются ориентирующему действию магнитного поля.

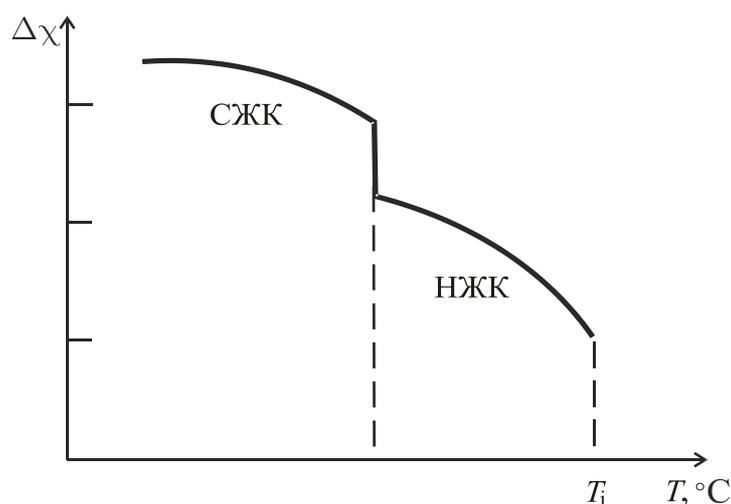


Рис. 2.9. Температурная зависимость анизотропии диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла

Действие магнитного поля на мезоген имеет коллективный характер. По оценкам, энергия взаимодействия отдельной молекулы мезогена с магнитным полем по сравнению с тепловой энергией kT настолько мала, что даже сильнейшие магнитные поля неспособны переориентировать отдельную молекулу. В жидком кристалле молекулы могут поворачиваться лишь одновременно, при этом энергия взаимодействия всех молекул с магнитным полем суммируется.

2.8. Оптические свойства нематиков

Для понимания структуры и свойств жидких кристаллов важными являются их оптические исследования в поляризованном свете.

Они дали возможность выявить двойное лучепреломление, то есть оптическую анизотропию жидких кристаллов, установить структуру отдельных мезофаз и классифицировать их.

В оптически анизотропных средах скорость распространения света зависит от направления его поляризации, а следовательно, от направления распространения луча в кристалле. В них могут распространяться световые лучи двух типов: *обыкновенный луч*, показатель преломления которого не зависит от направления распространения в кристалле, и *необыкновенный*, показатель преломления которого зависит от направления распространения в кристалле. Показатели преломления обыкновенного n_o и необыкновенного n_e лучей обратно пропорциональны соответствующим фазовым скоростям световых волн в среде: $n_o = c/v_o$ и $n_e = c/v_e$. Обыкновенный луч распространяется по всем направлениям с одинаковой скоростью, как и в изотропных средах, поэтому оптическая индикатриса обыкновенного луча является сферой. Скорость распространения необыкновенного луча зависит от направления в кристалле, поэтому оптическая индикатриса этого луча является эллипсоидом вращения. В кристалле существует направление, в котором скорости обыкновенного и необыкновенного лучей одинаковые, а лучи не отличаются между собой. Это направление называют *оптической осью*.

Если $v_o > v_e$ ($n_o < n_e$), то кристалл называют *оптически положительным*, если $v_o < v_e$ ($n_o > n_e$) – *оптически негативным*. В оптически положительных кристаллах ($n_o < n_e$) сфера показателей преломления находится внутри эллипсоида вращения (рис. 2.10, а). В оптически негативных кристаллах ($n_o > n_e$) сфера показателей преломления расположена вне эллипсоида вращения (рис. 2.10, б). В каламитных нематиках (удлиненные молекулы) $v_o > v_e$, поэтому они являются оптически положительными кристаллами. В дискотиках $v_o < v_e$, поэтому они оптически негативные. В каламитных нематиков сфера показателей преломления – внутри эллипсоида вращения ($n_e > n_o$), в дискотич-

ных нематиков – вне эллипсоида ($n_e < n_o$). Точки, в которых поверхности показателей преломления соприкасаются, определяют оптическую ось кристалла. Следовательно, нематики являются оптически анизотропными одноосными кристаллами: каламитики – положительными, дискотики – негативными. Оптическая ось нематика совпадает с направлением преимущественной ориентации молекул (директором). Поэтому направление директора L в однородном жидком монокристалле считают за оптическую ось (рис. 2.10).

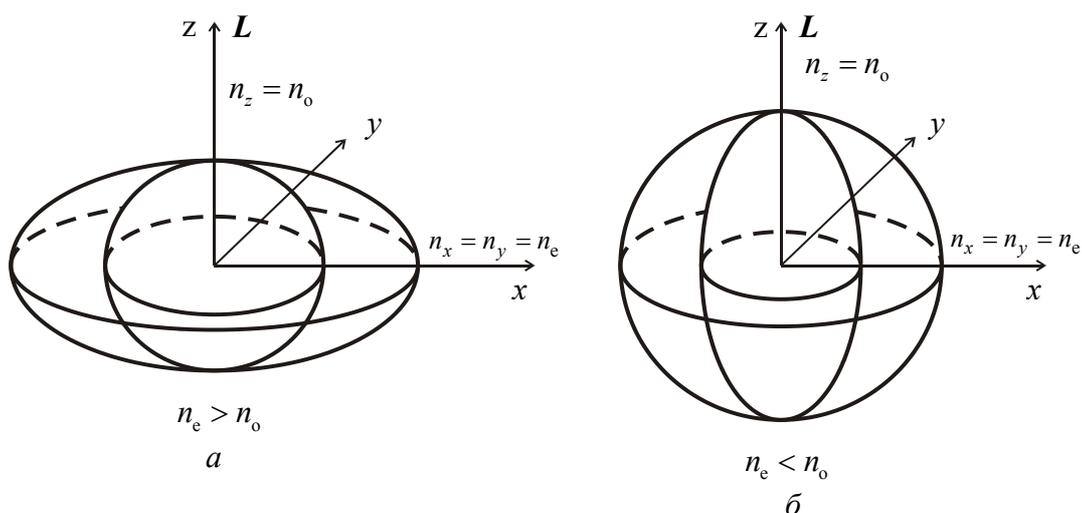


Рис. 2.10. Оптические индикатрисы анизотропных кристаллов (а – оптически положительный кристалл; б – оптически негативный кристалл)

Двойное лучепреломление определяется показателями преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, которые, согласно рис. 2.10, являются главными показателями преломления: $n_o = n_z$ и $n_e = n_x = n_y$. Поляризация обыкновенного луча – перпендикулярна к оптической оси L , а поляризация необыкновенного луча – параллельна этой оси, то есть $n_o = n_{\perp}$ а $n_e = n_{\parallel}$. Типичные значения главных показателей преломления нематиков находятся в пределах 1,4÷1,9. Абсолютные значения оптической анизотропии $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$ для разных нематиков имеют широкие границы – от 0,02 до 0,5, но наибо-

лее типичные значения $\Delta n \approx 0,2$. Для сравнения, у исландского шпата $\Delta n = 0,15$.

Скорость распространения необыкновенного луча зависит от направления в кристалле. Если угол между оптической осью и направлением распространения луча составляет θ , то эффективный показатель преломления необыкновенного луча зависит от этого угла и главных показателей преломления n_o и n_e нематика:

$$n_e(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}}. \quad (2.4)$$

Показатели преломления n_{\parallel} и n_{\perp} определяются электрической поляризуемостью молекул жидкого кристалла. Поэтому анизотропия поляризуемости молекул приводит к анизотропии показателей преломления мезогена. Поскольку речь идет об оптических частотах ($\omega \gg \omega_d \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$), то ориентационная (дипольная) компонента поляризации отсутствует, и основной вклад в поляризуемость жидкого кристалла вносит электронная поляризуемость молекул. Во всех известных каламитных нематиков и смектиков оптическая анизотропия $\Delta n > 0$, что соответствует знаку электронной поляризуемости молекул.

Анизотропия Δn зависит от степени упорядоченности нематика. Соотношение между оптическими анизотропиями нематика и твердого тела и параметром порядка S в мезофазе сложнее, чем для соответствующих анизотропий магнитной восприимчивости (формула (1.2)), но общая тенденция уменьшения Δn при уменьшении степени порядка сохраняется, и при $S \rightarrow 0$ анизотропия нематика Δn скачком уменьшается к нулю. В изотропной жидкости Δn равняется нулю. Поэтому для всех нематиков наблюдается уменьшение Δn с повышением температуры, и наиболее резко это происходит при температуре изотропного перехода T_i (рис. 2.11).

Величина оптической анизотропии Δn нематика в мезофазе, как и анизотропия его поляризуемости, зависит от химической структуры молекул. Величина анизотропии электронной поляризуемости в зна-

чительной мере определяется наличием в структуре молекул бензольных колец, а также двойных или тройных связей, направленных вдоль длинных осей молекул. Нематики с такой структурой молекул имеют большие значения Δn . Например, в ПАА $\Delta n = 0,21$, в МББА $\Delta n = 0,26$.

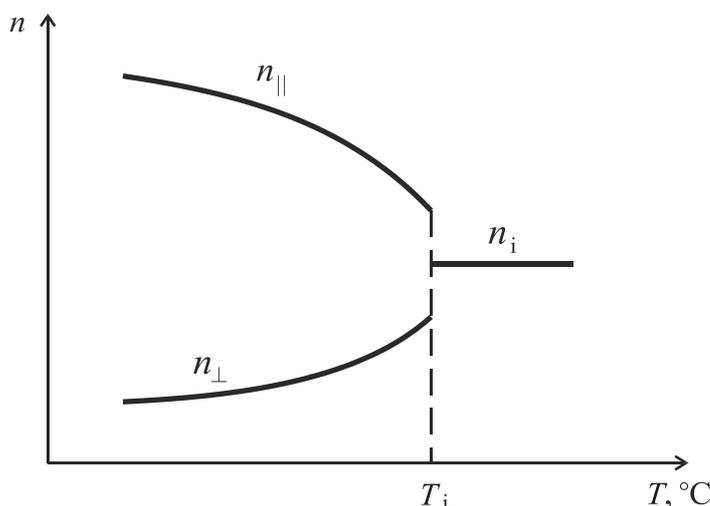


Рис. 2.11. Зависимость основных показателей преломления нематика от температуры

Большим двойным лучепреломлением нематиков объясняется высокий контраст оптических картин (текстур), которые наблюдаются в поляризационный микроскоп в скрещенных поляроидах при исследовании тонких слоев жидкого кристалла с областями разной ориентации директора. Схема наблюдения двойного лучепреломления в тонком планарном слое нематика с разным направлением ориентации директора в плоскости слоя аналогична к изображенной на рис. 3.4. Поляризатор Π превращает естественный свет от источника \mathcal{D} у плоско поляризованный. В слое нематика поляризованный луч, распространяясь перпендикулярно к оптической оси, расщепляется на обыкновенный и необыкновенный лучи со взаимно перпендикулярными поляризациями, которые распространяются в одном направлении с разными скоростями. На противоположной поверхности нематика эти лучи выходят с разностью фаз

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} d (n_e - n_o),$$

где λ – длина световой волны в вакууме; d – толщина нематического слоя. Анализатор А сводит колебания вектора \mathbf{E} обыкновенного и необыкновенного лучей в одну плоскость; происходит интерференция поляризованного света.

После анализатора свет выходит с интенсивностью

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda} (n_e - n_o) \right], \quad (2.5)$$

где β – угол между плоскостью поляризации падающего света и локальным направлением директора \mathbf{L} ; I_0 – интенсивность плоскополяризованного света, который падает на нематический слой. Формула (2.5) справедлива для случая, когда директор \mathbf{L} перпендикулярный к направлению распространения луча. Если директор образует с направлением распространения света угол θ , одинаковый для всей толщины образца, то с учетом (2.4) формула (2.5) будет иметь такой вид:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda} \left(\frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right) \right]. \quad (2.6)$$

Для других конфигураций распределения директора выражение для интенсивности I будет более сложным.

Пользуясь формулами (2.5) и (2.6), можно объяснить природу текстур нематиков (см. рис. 1.12). Интенсивность I зависит от λ , поэтому при освещении белым светом изображение текстуры будет цветным. Наиболее насыщенные и яркие интерференционные цвета с высоким контрастом для типичных значений Δn и λ будут наблюдаться при исследовании образцов с диапазоном толщин $1 \div 10$ мкм. Существенно влияет на интенсивность света изменение ориентации директора. В случае гомеотропной ориентации $\theta = 0$ согласно (2.6) интенсивность $I = 0$, то есть образец будет иметь черный вид. Такого же цвета будет образец при определенных значениях угла β : $I = 0$

при $\beta = 0, \pm \frac{\pi}{2}, \dots$ для любых значений λ . Это означает, что любое изменение ориентации директора в нематическом образце отражается на изменении интенсивности света, который проходит через систему. Поэтому исследование жидкокристаллических образцов в поляризованном свете используется для изучения распределения директора в соответствующих текстурах, а изменение ориентации директора внешними полями (переход Фредерикса) дает возможность управлять световыми потоками, что используется в электрооптических преобразователях.

В жидких кристаллах анизотропным является также поглощение света. Анизотропия поглощения, то есть зависимость поглощения от направления поляризации падающего света, называется *дихроизмом*. Свет, поляризованный параллельно направлению директора, поглощается больше, чем свет, поляризованный перпендикулярно до этого направления.

Поскольку направление поглощающего осциллятора совпадает с направлением длинной оси молекулы, то дихроизм, как и анизотропия показателя преломления, зависит от степени упорядоченности и уменьшается с повышением температуры. Высшей степенью упорядоченности смектика по сравнению с нематиком объясняется больший его дихроизм. Ярко выраженный дихроизм имеют дихроические красители.

Задания для самоконтроля

1. Охарактеризуйте основные типы простых деформаций в нематике.
2. Чем отличается деформация изгиба жидкого кристалла от аналогичной деформации твердого стержня?
3. Какие принципиальные отличия между вязкостью жидкого кристалла и изотропной жидкости?

4. Приведите схемы фазовых преобразований для энантио- и моно-тропных жидких кристаллов.
5. Охарактеризуйте фазовые переходы первого и второго рода. Приведите примеры.
6. Объясните явление полиморфизма в жидких кристаллах.
7. Обоснуйте утверждение, что мезофаза является отдельным термодинамически устойчивым фазовым состоянием вещества.
8. Чем отличается поведение жидких кристаллов с $\Delta\epsilon > 0$ и $\Delta\epsilon < 0$ в электрическом поле?
9. Как можно изменить величину и знак диэлектрической анизотропии жидких кристаллов?
10. Объясните механизм действия магнитного поля на жидкий кристалл.
11. Какой тип нематиков принадлежит к оптически положительным и оптически негативным средам?
12. Объясните природу текстур нематика, рассматривая их как результат интерференции поляризованных лучей.
13. В чем состоит специфика поведения нематиков при исследовании в них двойного лучепреломления по сравнению с твердыми кристаллами?

3. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕМАТИКАХ

3.1. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах

Текучесть жидких кристаллов в сочетании с анизотропией физических параметров и специфической упругостью является причиной высокой их чувствительности к внешним воздействиям. В практическом аспекте это свойство эффективно используют в электрооптических эффектах, которые происходят при действии на жидкий кристалл электрического поля.

Электрооптический эффект – *изменение оптических свойств жидкого кристалла под действием электрического поля.*

Основой всех электрооптических эффектов является переориентация молекул в макроскопическом объеме жидкого кристалла под действием электрического поля. Если эксперименты проводят в условиях отсутствия электрического тока и объемных зарядов, то электрооптические эффекты называются *ориентационными*, то есть такими, в которых электрическое поле непосредственно действует на молекулы, изменяя их ориентацию. Принято считать, что электрическое поле действует на диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon$, изменяя ориентацию директора L .

Если токи и объемные заряды ощутимо влияют на ход процессов в жидком кристалле, то наблюдаются *электрогидродинамические эффекты*, которые также относятся к электрооптическим. Электрооптические эффекты наблюдаются у всех типов жидких кристаллов, но более выразительно в нематиках.

Экспериментально электрооптические эффекты исследуют на образцах, которые называют электрооптическими ячейками. В большинстве экспериментов эти эффекты исследуют в ячейках типа «сэндвич» (рис. 3.1), в которых жидкий кристалл находится между плоскопараллельными прозрачными пластинами (например, стеклянными), на внутренних поверхностях которых нанесены прозрачные электроды, как правило, из SnO_2 или In_2O_3

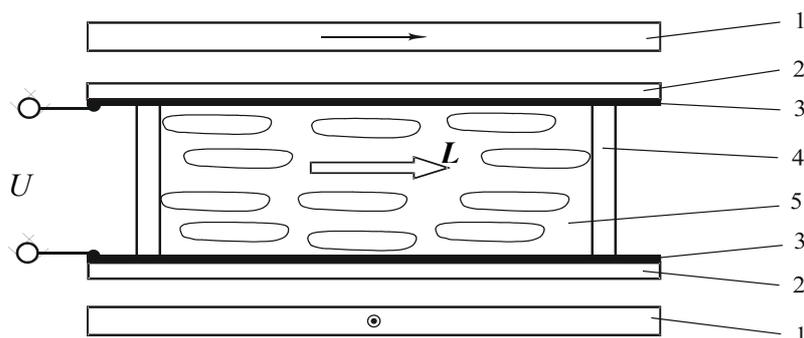


Рис. 3.1. Схема электрооптической ячейки типа «сэндвич» (1 – полярная пленка; 2 – плоскопараллельные прозрачные пластины; 3 – прозрачные электроды; 4 – диэлектрические прокладки; 5 – жидкий кристалл)

Расстояние между пластинами составляет десятки микрометров и задается диэлектрическими прокладками, размещенными между пластинами. Материалом для прокладок может быть тефлон, слюда или другой изолятор. Для получения соответствующей исходной (начальной) ориентации директора прозрачные электроды определенным образом обрабатывают. На внешних сторонах пластинок размещаются полярные пленки. Если ячейка «работает» на отражение, то на одну из ее поверхностей наносят зеркальное покрытие. Электрооптические ячейки, которые используют в системах отображения информации, имеют аналогичную структуру, но с некоторыми конструктивными особенностями. Их изготавливают по тонкопленочным технологиям, разработанных для потребностей микроэлектроники.

3.2. Переходы Фредерикса в электрическом поле

Основой ориентационных электрооптических эффектов является переориентация директора под действием поля, которую называют переходом Фредерикса.

Переход (эффект) Фредерикса – *переориентация директора в объеме нематической ячейки, индуцированная внешним полем.*

Этот эффект открыл Фредерикс в 30-е годы XX ст. В зависимости от исходной ориентации директора (планарная, гомеотропная, наклонная, твист-структура и др.), знака диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon > 0$, $\Delta\epsilon < 0$) и конфигурации электродов наблюдаются разные электрооптические эффекты, физические механизмы и теории которых являются подобными.

Можно выделить четыре стадии протекания электрооптических эффектов:

1. Вследствие диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ жидкий кристалл испытывает со стороны электрического поля действие вращающего момента, который пытается повернуть директор, снижая энергию жидкого кристалла в электрическом поле.

2. Благодаря текучести (небольшой вязкости) жидкого кристалла вращающий момент переориентирует директор за относительно короткое время.

3. Вследствие оптической анизотропии Δn изменение ориентации директора фиксируется оптически в виде двойного лучепреломления в скрещенных поляроидах.

4. Под действием сил упругости жидкий кристалл возвращается в исходное состояние.

Уникальным свойством жидкого кристалла является способность существенно изменять оптические свойства под действием низких напряжений (доли вольт – единицы вольт) при малых потребляемых мощностях ($10^{-10} \div 10^{-8}$ Вт/м²).

При внесении жидкого кристалла в электрическое поле происходит его поляризация. Макроскопическим параметром, который определяет степень поляризации вещества, является диэлектрическая проницаемость ϵ . На микроскопическом уровне поляризация означает, что в молекуле жидкого кристалла образовывается наведенный диполь, направление которого относительно длинной оси молекулы зависит от анизотропии электронной поляризуемости молекулы. Если молекула полярная, то суммарный дипольный момент включает как наведенный, так и постоянный дипольные моменты. Есть молекулы, в которых дипольный момент направлен вдоль длинной оси молекулы или образует с ней небольшой угол. Жидкие кристаллы с такими молекулами имеют диэлектрическую проницаемость вдоль направления директора ϵ_{\parallel} большую диэлектрической проницаемости в перпендикулярном направлении ϵ_{\perp} . Эта группа жидких кристаллов имеет положительную диэлектрическую анизотропию: $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$. Поскольку дипольный момент в электрическом поле поворачивается вдоль поля, то директор \mathbf{L} жидкого кристалла с $\Delta\epsilon > 0$ старается установиться по полю. Если дипольный момент молекулы жидкого кристалла перпендикулярен к длинной оси молекулы или образует с ней угол, близкий к 90° , то такой жидкий кристалл имеет отрицательную диэлектрическую анизотропию: $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$. Директор \mathbf{L} жидких кристаллов с $\Delta\epsilon < 0$ старается установиться перпендикулярно к силовым линиям электрического поля.

В электрооптических эффектах важную роль играют силы сцепления молекул жидкого кристалла с поверхностью, которые характеризуют энергией сцепления W_s . В реальных условиях сцепление не жесткое и W_s имеет конечные значения. Типичные значения энергии сцепления $W_s = 10^{-7} \div 10^{-3}$ Дж/м². При теоретических расчетах часто считают сцепление жестким и принимают $W_s = \infty$. Однако не жесткое сцепление влияет на параметры электрооптических эффектов.

Действие сил сцепления молекул с поверхностью проявляется одновременно с действием внешней силы со стороны электрического

поля. Эти силы начнут конкурировать. Если, например, электрическое поле переориентирует директор из планарной ориентации к гомеотропной, то силы поверхностного сцепления удерживают планарную ориентацию. При жестком сцеплении электрическое поле не способно изменить ориентацию директора возле самой поверхности. На расстоянии от нее ориентация директора изменяется, вызывая деформацию жидкого кристалла, а следовательно, появление энергии упругой деформации. Теперь упругие силы внутри объема конкурируют с электрическими. Переориентация начнется при некоторой пороговой напряженности электрического поля, которая определяется из условия: выигрыш энергии при повороте директора в электрическом поле уравнивается с проигрышем энергии упругой деформации при таком повороте.

Переориентация директора электрическим полем не означает переориентации отдельных молекул. В жидком кристалле переориентация имеет коллективный характер вследствие ориентационной упорядоченности мезофазы. Легко посчитать, что энергия взаимодействия диполя отдельной молекулы с электрическим полем в десятки тысяч раз меньше энергии теплового движения молекул. Поэтому тепловое движение препятствует упорядочивающему действию электрического поля на отдельные молекулы, как и в изотропной жидкости. Лишь очень сильные поля способны вызвать переориентацию молекул в изотропной жидкости. В мезофазе электрическое поле действует не на отдельные молекулы, а на весь ансамбль ориентированных молекул. Принято считать, что электрическое поле взаимодействует с полем директора, причем для изменения ориентации директора нужны незначительные напряжения. Фактически переориентация начинается при пороговом напряжении, когда вращающий момент электрических сил уравнивается с возвращающим моментом упругих сил. При надпороговом напряжении директор L старается установиться вдоль поля в нематике с положительной диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon$ и перпендикулярно к нему – в нематике с отрицательной анизотропией $\Delta\epsilon$, а упругие силы стараются вернуть структуру жидкого кри-

сталла к исходному состоянию, заданному граничными условиями. В условиях равновесия сил электрического поля и упругих сил в ячейке установится стационарное распределение директора, которое соответствует минимуму свободной энергии жидкого кристалла при наличии электрического поля. С изменением величины электрического поля установится новое стационарное распределение директора.

Геометрии наблюдения двух наиболее распространенных электрооптических эффектов – *S*- и *B*-эффектов приведены на рис. 3.2. Названия эффектов соответствуют типам простых деформаций нематика. *S*-эффект реализуется при планарной исходной ориентации директора \mathbf{L} и положительной диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$. Поле \mathbf{E} перпендикулярно к директору \mathbf{L} в исходном состоянии. *B*-эффект реализуется при гомеотропной исходной ориентации директора \mathbf{L} и негативной диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$. Поле \mathbf{E} параллельное к директору \mathbf{L} в исходном состоянии.

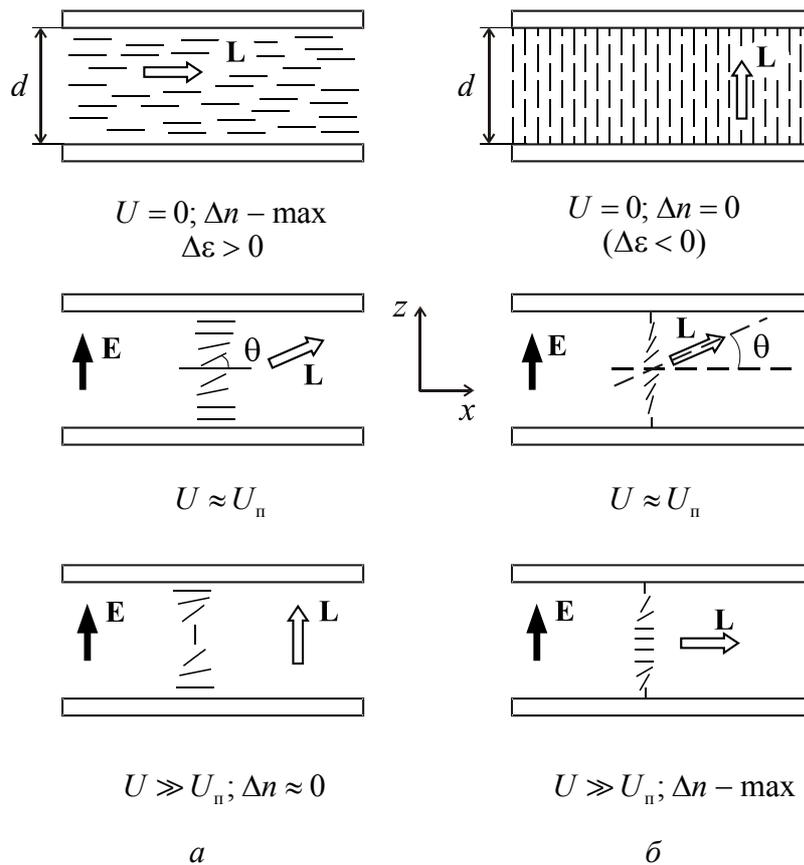


Рис. 3.2. Геометрии наблюдения электрооптических эффектов (а – *S*-эффекта; б – *B*-эффекта)

Для определения качественной картины распределения директора вдоль ячейки (ось z) при напряженностях поля, которые превышают пороговую, рассмотрим S -эффект в пределах континуальной теории нематиков (для B -эффекта расчеты проводят совершенно аналогично). Пусть жидкий кристалл – идеальный диэлектрик, в котором отсутствуют токи и объемные заряды, а диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon$ мала по сравнению с величиной ε . Это дает возможность считать электрическое поле в образце однородным. Переориентация директора, как правило, сопровождается возникновением обратного потока, который влияет на динамические характеристики эффекта. При качественном рассмотрении обратным потоком можно пренебречь. Кроме того, используется одноконстантное приближение ($K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$), и считается связь молекул с поверхностью жесткой.

Равновесное распределение директора, которое установится в образце толщиной d при включении электрического поля, определяют с условия минимума свободной энергии нематика в электрическом поле. Для одномерного случая в одноконстантном приближении эта энергия имеет вид:

$$F = \frac{1}{2} \int_0^d \left[K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \varepsilon_0 \Delta\varepsilon E^2 \sin^2 \theta \right] dz. \quad (3.1)$$

Равновесное распределение директора вдоль ячейки должно соответствовать минимуму функционала (3.1). С условия экстремума функционала методом вариационного исчисления вычисляется распределение директора за углами θ между направлениями директора и его исходной ориентацией (ось x). Это распределение для S -эффекта графически изображено на рис. 3.3, *а*. Линии директора по форме напоминают литеру S. Угол отклонения директора максимальный в центре ячейки и зависит от приложенного напряжения (рис. 3.3, *б*).

Из теории следует, что деформация директора при переходах Фредерикса имеет пороговый характер в случае планарной исходной ориентации (S -эффект) или гомеотропной (B -эффект). При условии жесткого сцепления молекул с поверхностью пороговое значение напряженности поля определяется за формулой:

$$E_{\pi} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}. \quad (3.2)$$

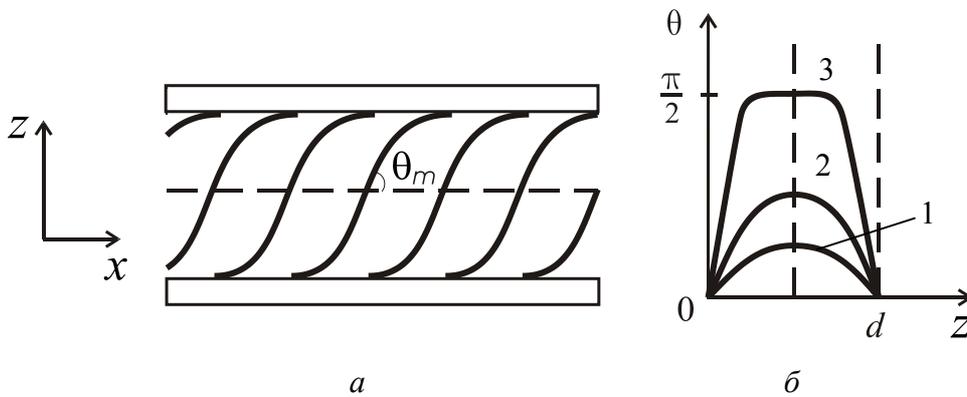


Рис. 3.3. Распределение поля директора (а – распределение поля директора по толщине образца; б – угол отклонения директора по толщине образца при разных напряжениях: 1 – $U \approx U_{\pi}$; 2 – $U > U_{\pi}$; 3 – $U \gg U_{\pi}$)

В случае нежесткого сцепления молекул с поверхностью пороговый характер переходов сохранится, но абсолютное значение порога снижается. При этом увеличивается крутизна электрооптических характеристик. Электрооптические эффекты становятся беспороговыми, то есть переход начинается при наименьших напряженностях поля при наклонной исходной ориентации директора, что хорошо фиксируется экспериментально по двойному лучепреломлению.

Для однородного электрического поля напряжение, приложенное к электродам, связано с напряженностью поля соотношением $U = E \cdot d$. Поэтому пороговое напряжение переходов Фредерикса не зависит от толщины слоя жидкого кристалла и равно:

$$U_{\pi} = \pi \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}. \quad (3.3)$$

Независимость U_{π} от толщины образца можно объяснить так: рост напряженности поля с уменьшением толщины слоя d сопровождается пропорциональным увеличением при этом сил упругой деформации, которые преодолеваются электрическим полем. Для оценки порядка величины U_{π} по типичным значениям параметров жидкого

кристалла возьмем $K = 10^{-11}$ Н, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м и $\Delta\varepsilon = 0,3$; тогда $U_{\text{п}} = 6$ В, то есть переходы Фредерикса начинаются при низких напряжениях. Пороги можно снижать, выбирая жидкий кристалл с большей диэлектрической анизотропией.

Если рассматривать конкретный электрооптический эффект, то в выражение для напряжения $U_{\text{п}}$ будет входить соответствующий модуль упругости: K_{11} для S -эффекта и K_{33} для B -эффекта. Однако чистая деформация поперечного или продольного изгиба имеет место лишь при малых углах отклонения директора от начального положения, то есть при пороговых напряжениях. В случае $U \gg U_{\text{п}}$ деформация имеет более сложный характер и является комбинацией S - и B -деформаций. Тогда угол θ будет зависеть не от одного коэффициента упругости, а обоих: K_{11} и K_{33} .

В практическом аспекте важна кинетика переходов Фредерикса, которая определяет времена переключения, а следовательно, и быстродействие устройств на жидких кристаллах. Из уравнений движения директора во внешнем поле в соответствующих приближениях рассчитаны времена включения эффекта и релаксации директора после отключения поля. Для малых углов отклонения директора от исходного состояния времена включения и выключения S и B -эффектов описываются формулами:

$$\tau_{\text{вк}} = \frac{\gamma_1 d^2}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon U^2 - \pi^2 K_{ii}}; \quad (3.4)$$

$$\tau_{\text{вык}} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_{ii}}, \quad (3.5)$$

где γ_1 – коэффициент поворотной вязкости; d – толщина слоя; $\Delta\varepsilon$ – диэлектрическая анизотропия; $K_{ii} = K_{11}$ или K_{33} соответственно для S - и B -эффектов.

3.3. Двойное лучепреломление, управляемое электрическим полем

Наиболее чувствительным способом наблюдения переходов Фредерикса является метод двойного лучепреломления, которое характерно для всех прозрачных оптически анизотропных сред. Нематики являются одноосными положительными анизотропными кристаллами с оптической осью, которая совпадает с направлением директора L . Уникальная особенность жидких кристаллов заключается в том, что оптической анизотропией можно управлять с помощью слабых внешних действий, например электрическим полем. Слабые электрические поля изменяют в нематике ориентацию директора (переход Фредерикса), что дает возможность управлять двойным лучепреломлением. Изменение оптических свойств при переориентации директора электрическим полем – основа всех электрооптических эффектов и большинства практических применений нематических жидких кристаллов. Самыми важными ориентационными электрооптическими эффектами в нематиках являются S -, B - и твист-эффекты.

Оптическая схема для наблюдения электрооптических эффектов содержит электрооптическую ячейку с соответствующей ориентацией директора относительно поверхности электродов, которая размещена между двумя скрещенными поляроидами (рис. 3.4). Ячейка освещается источником света – белого или монохроматического. Источником монохроматического света может быть гелий-неоновый лазер.

S-эффект. Нематик имеет положительную оптическую анизотропию, то есть $\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$. При отсутствии электрического поля плоскополяризованный луч света после поляризатора P падает на ячейку перпендикулярно к оптической оси, поэтому Δn является максимальной, а обыкновенный и необыкновенный лучи, имея взаимно перпендикулярные плоскости колебаний вектора E , распространяются в одном направлении с разными скоростями. Анализатор A сводит колебания E обыкновенного и необыкновенного лучей в од-

ну плоскость, поэтому к наблюдателю они доходят с одинаковыми поляризациями и накладываются. Результат наложения зависит от разности фаз $\Delta\varphi$ между обыкновенным и необыкновенным лучами.

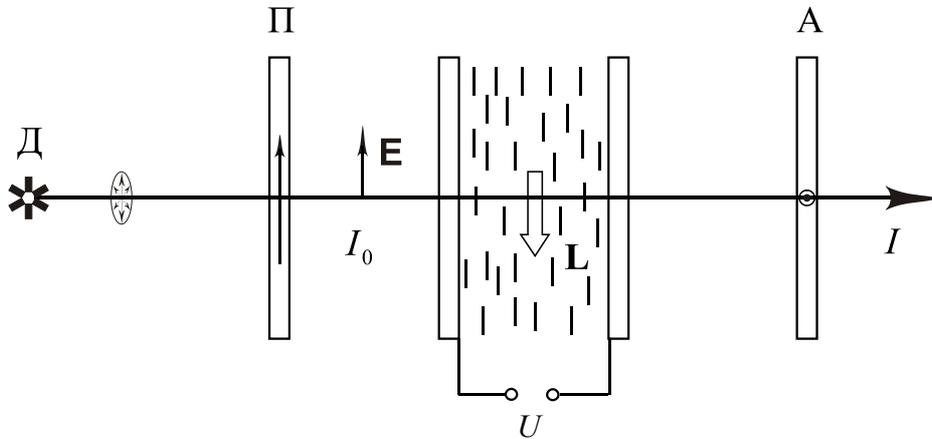


Рис. 3.4. Оптическая схема для наблюдения электрооптических эффектов

При надпороговом напряжении ($U > U_{\text{п}}$) директор испытывает переориентацию, но показатель преломления обыкновенного луча $n_o = n_{\perp}$ остается неизменным. Меняется при этом показатель преломления необыкновенного луча $n_e = n_{\parallel}$ уменьшаясь к значению n_o . Анизотропия Δn с увеличением напряжения будет стремиться к нулю. Разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами связана с анизотропией Δn соотношением $\Delta\varphi = 2\pi\Delta n/\lambda$, поэтому тоже будет стремиться к нулю. Более строго для монохроматического света с длиной волны λ эту разность фаз вычисляют интегрированием по толщине образца за формулой:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d (n_e(z) - n_o) dz = \frac{2\pi}{\lambda} d \overline{\Delta n}. \quad (3.6)$$

Следовательно разность фаз $\Delta\varphi$ зависит от толщины слоя, длины световой волны в вакууме и распределения угла наклона оптической оси (директора) относительно плоскости электрода (от этого распределения зависит усреднённое значение оптической анизотропии $\overline{\Delta n}$).

В эксперименте измеряют интенсивность света, прошедшего через ячейку, помещенную между скрещенными поляризатором и анализатором. Эта интенсивность зависит от $\Delta\varphi$ и угла β между вектором поляризации света, падающего на ячейку, и исходным направлением директора L нематика:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \cdot \sin^2 \frac{\Delta\varphi}{2}, \quad (3.7)$$

где I_0 – интенсивность плоскополяризованного света, который падает на ячейку.

При освещении образца белым светом может оказаться, что лучи определенной длины волны, пройдя анализатор, усиливают друг друга, образуя на выходе системы луч соответствующего цвета. Однако если напряжением изменить ориентацию оптической оси, то изменится и условие интерференции, а значит, и цвет луча. Поскольку переход Фредерикса имеет пороговый характер, то приложенное напряжение влияет на двойное лучепреломление при $U > U_n$, что наглядно проявляется при освещении ячейки белым светом: на выходе анализатора с изменением напряжения на ячейке наблюдается яркая картина изменения цветов всего видимого диапазона.

Если освещать ячейку монохроматическим светом, то согласно формуле (3.7) изменение разности фаз под действием электрического поля приведет к осциллирующей зависимости от напряжения оптического пропускания на выходе анализатора (рис. 3.5). Глубина осцилляций зависит от качества начальной ориентации нематика в ячейке, а также от угла β . Максимальный размах осцилляций будет при $\beta = 45^\circ$. Это дает возможность управлять интенсивностью света и создавать жидкокристаллические модуляторы света или другие электрооптические преобразователи. Если под действием электрического напряжения менять разность фаз на π , то можно достичь глубины модуляции 100% при непродолжительном времени модуляции. Количество максимумов на кривой пропускания при полной переориентации директора зависит от разности фаз $\Delta\varphi$ и может быть приближенно оценено как $k = d\Delta n/\lambda$. При отключении напряжения упругие силы воз-

вращают директор в исходное состояние. При этом количество максимумов на осциллирующей зависимости оптического пропускания от напряжения на стадии выключения, как правило, совпадает с количеством максимумов на стадии включения.

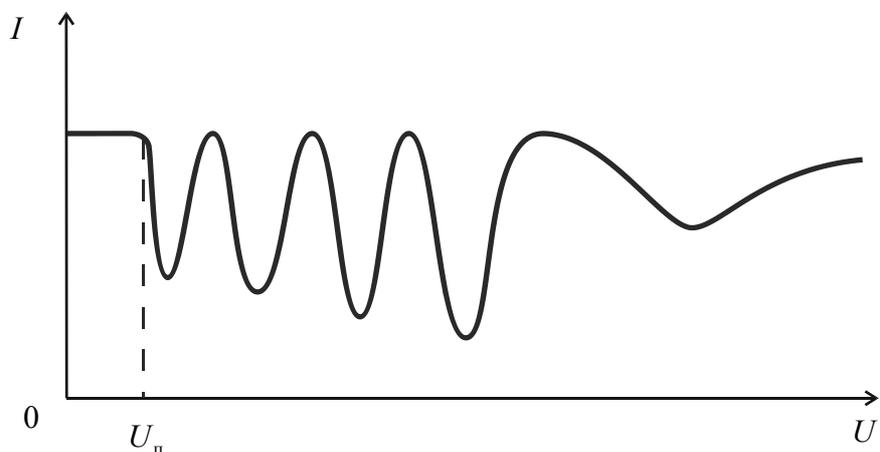


Рис. 3.5. Осцилляции интенсивности монохроматического света в случае S-эффекта

Эффект фазовой модуляции света в нематике с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости при планарной исходной ориентации директора называют электрооптическим S-эффектом.

При качественной планарной ориентации наблюдается четкий порог S-эффекта, который составляет доли вольт – единицы вольт. Определение пороговых напряжений этого эффекта используют для экспериментального определения модуля упругости для деформации поперечного изгиба K_{11} . Нежесткость сцепления молекул с поверхностью снижает порог электрооптического эффекта по сравнению с его теоретическим значением (формула (3.3)), что влияет на точность определения K_{11} . В случае наклонной исходной ориентации директора электрооптический эффект имеет беспороговый характер.

Времена включения эффекта (формула (3.4)) и релаксации после отключения напряжения (формула (3.5)) теоретически получены на основе гидродинамической теории жидких кристаллов. Эти формулы лишь качественно описывают времена включения и выключения эффекта, однако указывают на их зависимость от толщины слоя немати-

ка d и вязкоупругого отношения γ_1/K_{ii} и для S - или B -эффекта составляют от десяти до сотен миллисекунд. Экспериментальные результаты согласовываются с теоретическими оценками. Более быструю модуляцию света (для S -эффекта) можно осуществить, если менять фазовую задержку лишь на величину π , то есть используя передний фронт первой полуволны осциллирующей зависимости $I(U)$. Время релаксации электрооптического эффекта на $2\div 3$ порядка превышает время его включения, поэтому лимитирующей стадией быстрогодействия модуляторов является время релаксации эффекта. Эти времена можно улучшать как подбором вязкоупругих характеристик жидкого кристалла, так и используя т.н. двухчастотную адресацию S -эффекта, то есть частотную инверсию знака $\Delta\epsilon$ в пределах диапазона $1\div 10$ кГц. Учитывая реальные свойства нематиков эти времена не превышают по быстродействию 10^{-6} с.

Особенности протекания S -эффекта можно перенести на B - или твист-эффект при условии изменения соответствующих параметров жидкого кристалла и электрооптической ячейки.

B-эффект. Оптические схемы для наблюдения S - и B -эффектов аналогичные. Однако для наблюдения B -эффекта между скрещенными поляроидами размещается электрооптическая ячейка, заполненная нематиком из негативной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon < 0$) и гомеотропной исходной ориентацией директора (см. рис. 3.2, б). При отсутствии электрического поля световой луч распространяется вдоль оптической оси и двойное лучепреломление не происходит, поэтому структура со скрещенными поляроидами является непрозрачной для света, который падает перпендикулярно к поверхности ячейки. При включении электрического поля напряжением $U \geq U_{\text{п}}$ начинается переориентация директора с максимумом угла отклонения в центре ячейки. С увеличением напряжения двойное лучепреломление возрастает от нуля до максимального значения $\overline{\Delta n}$ ($\overline{\Delta n} \approx n_{\parallel} - n_{\perp}$), при этом увеличивается и разность фаз. Аналогично с S -эффектом оптическое пропускание монохроматического света в B -эффекте является осцил-

лирующей зависимостью от напряжения (рис. 3.6), а при освещении белым светом наблюдается изменение интерференционных цветов на выходе анализатора.

Эффект фазовой модуляции света в нематике с негативной анизотропией диэлектрической проницаемости при гомеотропной исходной ориентации директора называют электрооптическим B -эффектом.

Как теория, так и экспериментальные закономерности S - и B -эффектов практически одинаковые. В формулах для времен включения и релаксации B -эффекта, а также для порога переориентации константа упругости K_{11} заменяется на K_{33} . При качественной гомеотропной ориентации нематика для B -эффекта характерный резкий порог, то есть крутой рост оптического пропускания с увеличением напряжения. Поэтому исследование пороговых напряжений B -эффекта используют для экспериментального определения модуля упругости деформации продольного изгиба K_{33} .

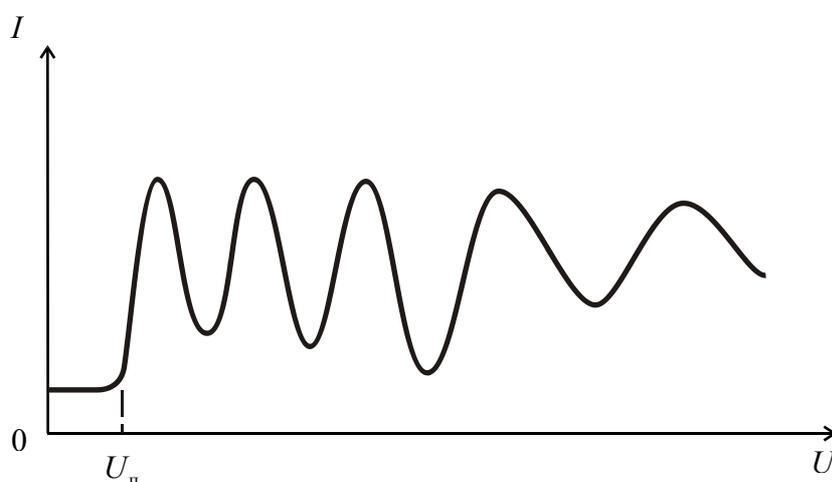


Рис. 3.6. Зависимость оптического пропускания монохроматического света от напряжения для B -эффекта

S - и B -эффекты можно применять для фазовой модуляции света. Использование их в индикаторных устройствах, которые работают при освещении белым светом, невозможно вследствие зависимости цвета светового пучка от напряжения.

3.4. Твист-эффект

В жидкокристаллических телевизионных экранах, дисплеях ноутбуков и других средствах отображения оптической информации используют ориентационный электрооптический эффект в закрученных нематиках, который называют твист-эффектом. Планарный слой нематика с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$), закрученный на четверть витка спирали, называют твист-структурой (англ. twist – скручивание и лат. structura – построение). Именно в такой структуре наблюдается твист-эффект.

Твист-эффект – ориентационный электрооптический эффект, который наблюдается в закрученных нематиках (твист-структурах).

В твист-эффекте закрученная планарная ориентация под действием электрического поля переходит в гомеотропную, тем самым создается сложная деформация нематика, которая является комбинацией S-, В- и Т-деформаций. Эта деформация фиксируется оптически в виде изменения пропускания поляризованного света. Деформация в твист-эффекте имеет пороговый характер и начинается при напряжениях более высоких от некоторого порогового напряжения $U_{\text{п}}$.

Для создания твист-структуры жидким кристаллом заполняют тонкий (5÷10 мкм) зазор между двумя плоскопараллельными пластинками, покрытыми прозрачными электродами. Поверхности электродов обрабатываются для получения планарной ориентации нематика (например, натиранием в одном направлении) и поворачивают одну пластинку на 90° . Ориентация директора на противоположных электродах соответствует направлению натирания поверхностей, поэтому становится взаимно перпендикулярной. Ориентация соседних слоев в объеме нематика за счет сил упругости плавно меняется на небольшой угол и на всей толщине он составляет 90° . Для обеспечения однородности планарной закрученной структуры в нематик иногда вводят небольшую концентрацию оптически активной добавки

(это может быть добавка холестерика). Образованная твист-структура является оптически активной и поворачивает вектор поляризации плоскополяризованного света на 90° . Обеспечивается т.н. *волноводный режим*, когда поворот директора от слоя к слою ведет за собой вектор поляризации световой волны. В литературе его иногда называют режимом «увлечения поляризации волны».

Закрученная структура работает в волноводном режиме при выполнении условия Могена: $\lambda \ll P \cdot \Delta n$, где $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ – оптическая анизотропия нематика; P – шаг винта. В твист-структуре директор образует спираль в четверть витка, поэтому $P = 4d$, а для реальных ячеек толщина $d \approx 10$ мкм. Следовательно, условие Могена выполняется для длин волн всего видимого диапазона, поэтому твист-ячейка при отсутствии электрического поля работает в волноводном режиме и поворачивает плоскость поляризации плоскополяризованного света всего видимого диапазона на 90° . В параллельных поляроидах твист-структура не пропускает свет, который падает перпендикулярно к поверхностям ячейки: первый поляроид создает плоскополяризованный свет, твист-структура поворачивает вектор поляризации этого света на 90° , а второй поляроид полностью задерживает свет. Свет, который распространяется под острым углом к твист-ячейке, частично проходит через систему с параллельными поляроидами.

Между скрещенными поляроидами твист-структура является прозрачной при отсутствии электрического поля. В электрическом поле закрученная планарная структура переходит в гомеотропную аналогично к электрооптическому S -эффекту. Однако при переориентации закрученного нематика меняется не только угол наклона директора θ , но и азимутальный угол φ , который определяет оптическую активность твист-структуры. Зависимость распределения угла отклонения директора по толщине от напряжения аналогична S -эффекту (см. рис. 3.3, б). Этот угол существенно изменяется в центральной части ячейки и при высоком напряжении он равняется $\pi/2$. Азимутальный угол φ меняется лишь в тонких приэлектродных слоях, однако в центральной части при высоком напряжении становится неопреде-

ленным (рис. 3.7, б). Способность структуры поворачивать плоскость поляризации света исчезает. На начальном этапе переориентации деформация твист-структуры оптически не проявляется и деформированный слой продолжает поворачивать плоскость поляризации света. Поэтому существует еще оптический порог твист-эффекта, когда директор почти на всей толщине ячейки переориентирован и структура становится практически гомеотропной. Лишь в тонких приэлектродных слоях наклон директора и азимутальный угол мало изменились. Для всей твист-структуры волноводный режим Могена нарушается, она перестает поворачивать вектор поляризации света, и ячейка в скрещенных поляроидах не пропускает свет. Оптический порог твист-эффекта в $1,5 \div 2$ раза превышает порог деформации.

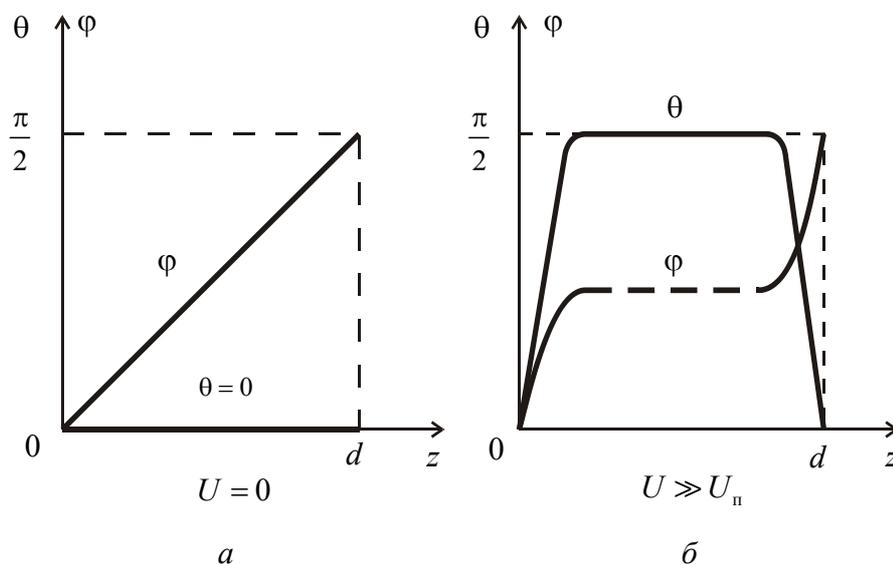


Рис. 3.7. Зависимость угла наклона директора θ и азимутального угла закручивания нематика φ от положения в твист-ячейке

Оптическую характеристику твист-эффекта в скрещенных поляроидах представлено на рис. 3.8. В скрещенных поляроидах пропускание твист-ячейки с увеличением напряжения уменьшается и выходит на насыщение. Управляющее напряжение твист-эффекта, при котором интенсивность света выходит на насыщение, в несколько раз превышает оптический порог. Схему наблюдения твист-эффекта для случая скрещенных поляроидов в отраженном свете изображено на рис. 3.9.

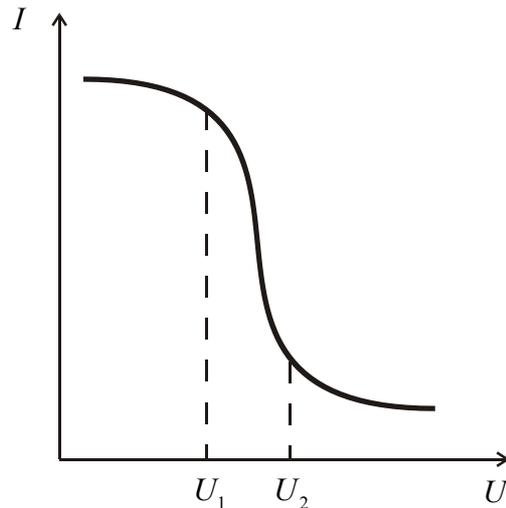


Рис. 3.8. Зависимость оптического пропускания твист-ячейки от напряжения при скрещенных поляроидах (U_1 – оптический порог; U_2 – управляющее напряжение твист-эффекта)

Зависимость оптического пропускания твист-ячейки от напряжения имеет наибольшую крутизну при нормальном падении света на ячейку. Крутизна оптической характеристики твист-эффекта является одним из определяющих параметров для обеспечения качественного изображения на матричном индикаторном устройстве (п. 3.7). Эта крутизна зависит от физических параметров нематика ($\Delta\varepsilon$, Δn , K_{11} , K_{22} , K_{33}) и конструктивных характеристик твист-ячейки (угла наклона директора на электроде, угла закручивания твист-ячейки, толщины ячейки и т.п.).

Аналогично S -эффекту переориентация твист-структуры имеет пороговый характер. Пороговое напряжение начала деформации, в отличие от S -деформации, зависит от трех модулей упругости и определяется формулой:

$$U_{\text{п}} = \pi \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon} \left[K_{11} + \frac{1}{4}(K_{33} - 2K_{22}) \right]}.$$

При удачном подборе нематической смеси получены пороги $U_{\text{п}} < 1$ В. Времена включения и выключения твист-эффекта тоже определяются тремя модулями упругости и вязкостью нематика (время

включения зависит еще от приложенного напряжения и диэлектрической анизотропии нематика). Типичные значения этих времен $\tau_{\text{вк}} = 1 \div 2$ мс, $\tau_{\text{вык}} = 20 \div 50$ мс. Время выключения твист-эффекта существенно меньше времени выключения S -эффекта, поскольку спад оптического сигнала составляет лишь часть времени полной релаксации деформированной электрическим полем структуры. Время включения зависит от напряжения и толщины ячейки и для твист-эффекта оно меньше, чем для S - или B -эффекта. Использование твист-эффекта дает возможность увеличить глубину модуляции света по сравнению с S - и B -эффектами.

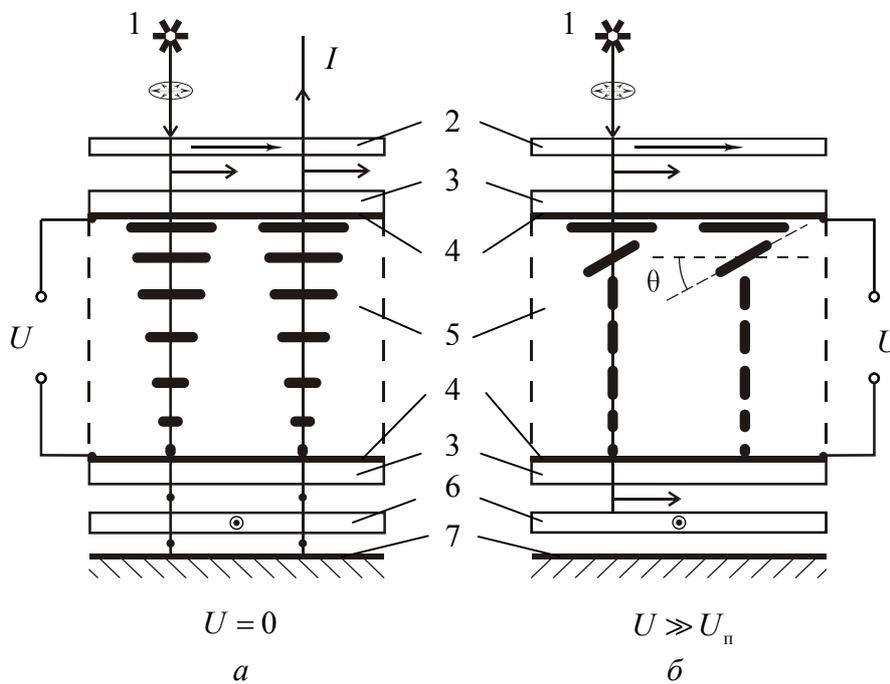


Рис. 3.9. Оптическая схема для наблюдения твист-эффекта в отраженном свете (скрещенные поляриды) (1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – стеклянная пластина; 4 – прозрачный электрод; 5 – закрученный нематик; 6 – анализатор; 7 – зеркало)

Для улучшения качества изображения жидкокристаллических дисплеев были предложены и исследованы новые электрооптические эффекты в закрученных нематиках, которые имеют значительно лучшие электрооптические характеристики сравнительно с обычным твист-эффектом. Это т.н. *супертвистовые эффекты*. Они наблюдаются в модифицированных нематических твист-структурах с углом

закручивания директора большим, чем 90° . Плоская структура закручивается не на одну четверть витка спирали, а на несколько четверть-витков, которые вкладываются на толщине ячейки. Значительное закручивание достигается введением в нематический жидкий кристалл оптически активной добавки, например холестерика, или использованием хиральных нематиков с большим шагом спирали. В супертвистовой ячейке должно соблюдаться четкое соотношение между шагом спирали и толщиной ячейки: при планарной ориентации директора на электродах на толщине ячейки должно вкладываться несколько четверть-витков холестерической спирали. Улучшение супертвистовых характеристик иногда достигается выбором конечных (ненулевых) значений угла наклона директора на электродах. Важно также удачно выбрать ориентацию плоскости поляризатора относительно направления директора на электродах.

Например, исследован супертвистовый эффект в ячейке с углом закручивания директора в 180° , а угол наклона директора на подложке составлял приблизительно 2° . Поляроиды параллельные и образовывали угол 45° с директором на подложках. В другом супертвистовом эффекте угол закручивания структуры составлял 270° , что достигалось соответствующим подбором концентрации оптически активной добавки к нематику, а угол наклона директора на подложках – приблизительно 28° . В реальных дисплеях на закрученных нематиках угол наклона к опорным поверхностям создают для того, чтобы достичь поворота всех молекул нематика в одном направлении при приложении электрического поля, то есть этот наклон предотвращает образование стенок между областями с противоположным закручиванием.

Супертвистовые эффекты имеют определенные эксплуатационные преимущества сравнительно с обычным твист-эффектом: значительно круче электрооптические характеристики, более низкие значения управляющих напряжений, сравнительно большие углы обзора дисплеев. Однако время срабатывания супертвистовых эффектов больше, чем для обычного твист-эффекта. Используют некоторые способы улучшения временных характеристик.

Быстродействие электрооптического эффекта определяют времена его включения и выключения. Однако время выключения значительно больше, чем время включения, поскольку оно определяется временем свободной релаксации раскрученной внешним полем структуры в начальную закрученную. Сократить время релаксации твист-эффекта можно путем применения двухчастотной адресации. Для этого используют нематик с низкочастотной инверсией знака диэлектрической анизотропии. При низкочастотном напряжении (когда $\Delta\varepsilon > 0$) нематик деформируется (раскручивается), а при напряжении с частотой, которая превышает частоту инверсии знака диэлектрической анизотропии (когда $\Delta\varepsilon < 0$), структура вынужденно возвращается в исходное закрученное состояние. Применяя нематик с большими абсолютными значениями диэлектрической анизотропии на низких и высоких частотах путем двухчастотного режима управления твист-эффектом, получили времена переключения $0,1 \div 0,3$ мс.

3.5. Эффект «гость – хозяин»

Нематические жидкие кристаллы с примесями красителей дают возможность получать цветное изображение и управлять цветом образца действием электрического поля. Для этого используют эффект «гость – хозяин».

Эффект «гость – хозяин» – ориентационный электрооптический эффект в жидком кристалле, легированном молекулами дихроического красителя, благодаря которым достигается изменение цвета ячейки под действием электрического поля.

Для наблюдения этого электрооптического эффекта в нематическую матрицу («хозяин») вводят как примесь небольшое количество ($1 \div 2\%$) дихроического красителя («гость»), осциллятор поглощения которого, например, параллелен длинной оси молекулы. Необходимым условием при этом должна быть схожесть за строением и формой молекул красителя с молекулами нематика – жесткий скелет, вытяну-

тая форма. В таком случае переориентация нематической матрицы в электрическом поле (переход Фредерикса) приводит к синхронной переориентации и молекул красителя, что меняет цвет образца в поляризованном свете и визуализирует переход Фредерикса. Используют нематик с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$) и планарной исходной ориентацией директора, которую приобретут также молекулы дихроического красителя.

Если при отсутствии электрического поля плоскость поляризации падающего плоскополяризованного света совпадает с направлением директора, а следовательно, и с ориентацией длинной оси молекулы красителя, тогда краситель поглощает свет определенной длины волны, и ячейка будет иметь характерный для него цвет. Это означает, что благодаря примесям красителя в видимой области спектра появляется интенсивная полоса поглощения соответствующей поляризации (рис. 3.10, кривая 1).

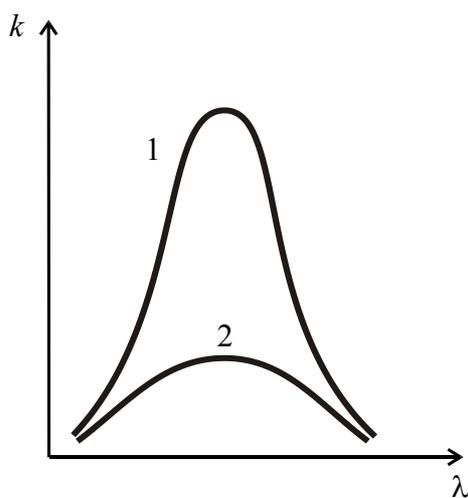


Рис. 3.10. Спектры поглощения дихроического красителя в поляризованном свете (1 – $U = 0$; 2 – $U > U_n$)

При сверхпороговом значении электрического поля, когда молекулы красителя вместе с нематиком приобретают гомеотропную ориентацию, поглощение значительно ослабляется (рис. 3.10, кривая 2) и образец становится почти прозрачным. В этом случае плоскость поляризации падающего света будет перпендикулярной к направлению директора.

Следовательно, переход Фредерикса в этих опытах используют для поворота молекул красителя в желательном направлении относительно направления светового луча и плоскости его поляризации. При таком повороте молекул цвет образца в электрическом поле исчезает и появляется снова при выключении поля. В такой реализации эффект «гость – хозяин» может служить как световой затвор для определенной длины волны или как управляемый электрическим полем светофильтр, если светить белым светом. Происходит включение или выключение цвета ячейки электрическим полем, который определяется выбором красителя.

Важным параметром эффекта «гость – хозяин» является контраст $k = I_\lambda(E)/I_\lambda(0)$ – отношение интенсивности света определенной длины волны, которое прошло через ячейку при наличии поля, к соответствующей величине без поля. Контраст k зависит как от свойств молекул красителя, так и от степеней упорядоченности молекул нематика S и красителя S_k . Для увеличения контраста нужно выбирать красители с максимально длинными жесткими молекулами и добиваться повышения степени упорядоченности матрицы. При удачном выборе красителя и нематической матрицы упорядоченность красителя S_k , приближается к упорядоченности нематика S , а контраст переключения цвета достигает 50 и больше.

Эффект «гость – хозяин» дает возможность также переключать цвета. Для этого используют красители, которые имеют в разных частях видимой области спектра две полосы поглощения с ортогональными осцилляторами. Тогда переход Фредерикса переключает один цвет на другой: при исходной ориентации свет поглощает один осциллятор, после переориентации – другой. Можно переключать цвета и другим способом, когда в нематическую матрицу одновременно вводят два разных красителя со взаимно перпендикулярными осцилляторами поглощения разной длины волны в видимой области спектра: в одного красителя осциллятор поглощения параллельный к длинной оси молекулы, а у другого – перпендикулярный к ней. Иногда комби-

нируют оба способа переключения света, тогда контраст переключения будет большим.

Времена прямой и обратной переориентаций молекул, которые определяют быстрое действие эффекта, зависят от физических параметров нематической матрицы (упругости, вязкости, диэлектрической и оптической анизотропий), которые при растворении красителя практически не меняются. По этой причине пороговые напряжения переключения в эффекте «гость – хозяин» ничем не отличаются от пороговых напряжений переходов Фредерикса для чистых нематиков. Типичные значения времен переключения эффекта составляют единицы миллисекунд, а пороговые напряжения – единицы вольт. Улучшить электрооптические характеристики эффекта «гость – хозяин» можно теми же способами, которые были разработаны для классического *S*-эффекта, или используя для переориентации нематика закрученные твист-структуры.

Для реализации возможностей применения эффекта «гость – хозяин» синтезировано большое количество дихроических красителей с одной полосой поглощения плоскополяризованного света в разных частях видимой области спектра или с двумя полосами поглощения света, поляризованного во взаимно перпендикулярных плоскостях. Это дает возможность получать любой цвет образца, регулировать его или переключать, например, из красного на фиолетовый или из желтого на голубой и другие действием электрического поля. Переключение цветов в эффекте «гость – хозяин» используется в жидкокристаллических цветных дисплеях.

3.6. Флексоэлектрический эффект

В некоторых твердых кристаллах электрическую поляризацию (поверхностные заряды) можно вызвать механическим давлением. Такой способ поляризации кристаллов называют прямым пьезоэлектрическим (греч. *piezo* – давление) эффектом. Возможный и обратный пьезоэффект, когда электрическое поле вызывает поляризацию кри-

сталла, которая приводит к его деформации. Аналогичный эффект электрической поляризации механическим действием возможен и в нематическом жидком кристалле, но деформациями при этом должны быть характерные для нематиков поперечный или продольный изгиб. Поэтому в жидких кристаллах его называют флексоэлектрическим эффектом.

Флексоэлектрический (греч. *flexure* – изгиб) эффект – возникновение электрической поляризации в жидком кристалле с полярными молекулами каплеобразной или выгнутой формы при деформации соответственно поперечного или продольного изгиба.

Можно вызвать и обратный флексоэлектрический эффект, когда приложенное к нематику электрическое поле приводит к деформации изгиба.

Флексоэлектрический эффект был предсказан теоретически американским физиком Р. Мейером, но экспериментально его впервые наблюдали на МББА немецкие исследователи Д. Шмидт, М. Шадт и В. Хельфрих. Условиями возможности наблюдения флексоэлектрического эффекта является наличие в молекулы нематика постоянного дипольного момента и анизотропии ее формы – каплеподобная или выгнутая (бананоподобная). Механизм действия электрического поля на директор в этом случае связан не с диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon$, а лишь с формой молекул. Нематик в недеформированном состоянии неполярный, хотя и состоит из полярных молекул, диполи которых попарно скомпенсированы (рис. 3.11, а, б). Такой конфигурации молекул соответствует минимум потенциальной энергии взаимодействия (плотная упаковка). Поляризация возникнет при поперечном изгибе (*S*-деформация) нематика с молекулами каплеобразной формы или продольном изгибе (*B*-деформация) нематика с молекулами выгнутой формы (рис. 3.11, в, г).

Деформации изгиба переводят структуру в новое состояние с плотной упаковкой молекул, обеспечив преобладающую ориентацию диполей в одном направлении. Создается макроскопическая поляризация нематика, когда на электродах ячейки возникают связанные заря-

ды, а в объеме нематика – электрическое поле. Это можно наблюдать, например, в эксперименте с использованием цилиндрического конденсатора, в котором легко создать соответствующую деформацию нематика. Этот простой эксперимент на практике тяжело реализовать вследствие возможной экранизации связанных зарядов свободными примесными. Для экспериментов нужны сверхчистые нематики.

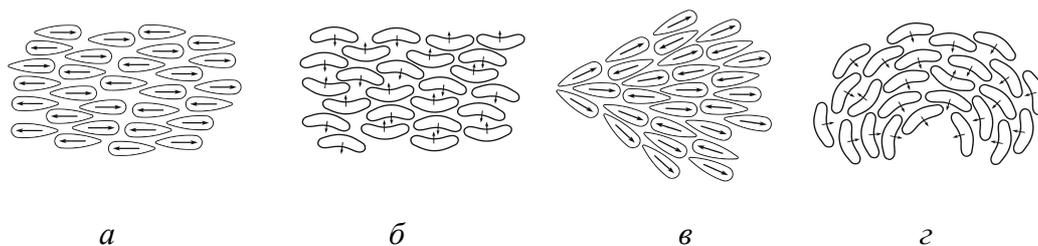


Рис. 3.11. Модель поляризации жидкого кристалла при деформации нематика с полярными молекулами (флексозлектрический эффект) (а, б – недеформированное состояние; в – поперечный изгиб; г – продольный изгиб)

Более надежно факт существования флексозлектричества в нематике доказано экспериментами с обратным эффектом. Между двумя параллельными стеклянными пластинками размещается гомеотропно ориентированный слой нематика МББА ($\Delta\epsilon < 0$). Электрическое поле приложено параллельно к стеклянным пластинкам, то есть перпендикулярно к начальной ориентации директора. Такое направление электрического поля для гомеотропно ориентированного нематика с негативной диэлектрической анизотропией является стабилизирующим. Однако уже при малых напряжениях наблюдалась деформация продольного изгиба, которая, как было доказано, обусловлена обратным флексозлектрическим эффектом. Величину деформации в этих опытах измеряли оптическим методом по двойному лучепреломлению.

Количественно флексозлектрический эффект описывается поляризацией P , которая выражается через градиенты директора L для соответствующих деформаций, а также через флексозлектрические коэффициенты e_{11} и e_{33} для деформации соответственно поперечного

или продольного изгиба. Флексоэлектрические коэффициенты являются феноменологическими константами, определенными из опыта, и характеризуют величину эффекта для данного нематика. Поляризация P в случае деформации продольного изгиба выражается простой формулой:

$$P \cong e_{33} \frac{\partial \theta}{\partial z},$$

где $\partial \theta / \partial z$ – кривизна линии директора нематика.

Флексоэлектрический эффект можно выявить также в нематиках с симметричными молекулами, если наблюдать его в неоднородном электрическом поле, например в поле пространственных зарядов. Флексоэлектрический эффект часто проявляется в экспериментах как дополнительный механизм действия электрического поля на ориентацию директора. Этим эффектом иногда объясняют поведение нематика в электрическом поле.

3.7. Применение электрооптических эффектов

Устройства на основе жидких кристаллов

Нематические жидкие кристаллы наиболее известны в отношении практических применений как уникальные электрооптические материалы, которые превосходят другие за чувствительностью и энергосэкономией. Их широко используют в средствах отображения и преобразования оптической информации. Благодаря достижениям физики жидких кристаллов, микроэлектроники и индикаторной техники массовый потребитель получил электронные часы, карманные и настольные калькуляторы, мобильные телефоны с фото- и кинокамерами, ноутбуки, компактные мониторы персональных компьютеров, плоские цветные телевизионные экраны и прочие изделия с жидкокристаллическими дисплеями. Современные жидкокристаллические дисплеи обеспечивают высокое качество передачи изображения: высокие контраст и разрешающую способность, точное воспроизведение цветов и

их оттенков, большие углы обзора ($> 160^\circ$), хорошие временные характеристики. Электрооптические эффекты в нематиках применяют также в оптоэлектронике для обработки оптической информации: в модуляторах и световых затворах, оптических фильтрах, в устройствах для формирования и распознавания оптических образов, голографии и т.п. Нематики применяют также в методиках неразрушающего контроля изделий микроэлектроники. Физические принципы работы устройств на жидких кристаллах основаны на определенных электрооптических эффектах в этих кристаллах.

Относительно практического применения важной является возможность реализации жидкокристаллического состояния при комнатных температурах, которые были расширены и на отрицательные температуры. Современные достижения в области синтеза мезогенов и разработки жидкокристаллических смесей дали возможность получить электрооптические материалы с широким температурным интервалом существования нематической мезофазы (в т.ч. отрицательные температуры), с низкой вязкостью, большими значениями двойного лучепреломления и диэлектрической анизотропии и другими технологическими параметрами, которые сделали возможным создание электрооптических преобразователей из относительно короткими временами переключения. На сегодня почти решены вопросы создания жидкокристаллических материалов для разных сфер практического применения.

Наиболее эффективно и широко нематики используют при разработке жидкокристаллических дисплеев разного назначения. Первый действующий жидкокристаллический дисплей предложил в 1970 г. американский ученый Дж. Фергасон, хотя он и имел существенные недостатки, связанные с качеством изображения. Первые такие дисплеи были монохромными (индикаторы наручных часов и калькуляторов). К тому времени были известны физические принципы работы жидкокристаллических дисплеев. Они базировались на применении многочисленных электрооптических эффектов в жидких кристаллах, которые были уже открыты, исследованы и объяснены. И хотя в 70-е годы XX ст. бурно развивалась физика жидких кристаллов и химиче-

ские технологии, параллельно разрабатывали технологии использования жидких кристаллов в технике. На протяжении четырех десятилетий фактически была создана техническая отрасль по изготовлению жидкокристаллических изделий. Сначала процесс внедрения жидкокристаллических дисплеев сдерживался невысоким качеством изображений и относительно высокой их стоимостью по сравнению с электронно-лучевыми трубками. Однако благодаря достижениям в автоматизированном производстве интегральных микросхем и изделий индикаторной техники методами планарных технологий существенно улучшилось качество изображения, и снизилась себестоимость жидкокристаллических дисплеев. Ныне они практически вытеснили электронно-лучевые трубки. Одно из последних достижений – цветной телевизор с диагональю 65 дюймов (165 см) и высоким качеством изображения. Жидкокристаллические дисплеи разного назначения выпускают в мире миллиардами единиц в год.

В жидкокристаллических индикаторах можно использовать любые из электрооптических эффектов. В первом поколении индикаторов применяли эффект динамического рассеяния света. В этих индикаторах на темном фоне возникают молочно-белые цифры за счет рассеяния внешнего света. Поэтому изображение будет тем четче, чем ярче внешнее освещение. Индикаторы имеют большие углы обзора за счет широких индикатрис рассеяния (см. рис. 4.6). Их основные недостатки – относительно высокие напряжения питания и энергетические затраты, а также недостаточный ресурс вследствие электрохимического разложения жидкого кристалла.

Во втором поколении индикаторов использовали твист-эффект в нематике. На светлом фоне возникают черные символы вследствие поглощения поляризованного света поляроидом. Изображение имеет лучший контраст, чем при динамическом рассеянии света, низшие напряжения питания, лучшие временные характеристики, однако – худшие углы обзора и худшую яркость вследствие потерь света поляроидами. Эти индикаторы потребляют мизерные мощности ($\sim 10^{-10}$ Вт/м²) и являются наиболее распространенными на рынке.

В индикаторах третьего поколения изображение цветное. В них применен твист-эффект в комбинации с эффектом «гость – хозяин». В нематик вводят дихроические красители, которые могут создавать цветное изображение и переключать свет с одного цвета на другой. Использование красителей улучшает эстетическое восприятие изображения.

Индикаторы четвертого поколения основываются на холестерико-нематическом переходе в индуцированных холестериках в совокупности с эффектом «гость – хозяин». Они также являются цветными индикаторами. Индикаторы третьего и четвертого поколений более дорогие, чем первого и второго.

При выборе соответствующего электрооптического эффекта для использования в дисплеях ставят высокие требования к временам включения и выключения эффекта, крутизны вольт-контрастной характеристики, величины порогов. За этими критериями для дисплеев могли бы подойти *S*- и *B*-эффекты в нематиках. Однако и буквенно-цифровые индикаторы, и матричные экраны телевизионного типа работают при освещении белым светом, поэтому применение этих эффектов невозможно. *S*- и *B*-эффекты можно успешно использовать при работе с монохроматическим светом. В большинстве дисплеев применяют твист-эффект.

Цифровой индикатор электронных часов

В электронных часах главным его элементом является миниатюрный кварцевый генератор, но не менее важный и циферблат – жидкокристаллический индикатор. Основу жидкокристаллического индикатора составляет электрооптическая ячейка с прозрачными электродами, один из которых выполнен в виде семисегментных элементов, другой сплошной (рис. 3.12). Между электродами размещен нематик с положительной диэлектрической анизотропией. Исходная ориентация нематика планарная, но плавно закрученная от нижнего электрода к верхнему на 90° (твист-структура). Электрооптическая ячейка расположена между двумя скрещенными поляроидами, к которым внизу добавлено плоское зеркало. Плоскости поляризации ниж-

него и верхнего поляризаторов совпадают с направлениями директора возле соответствующих электродов.

Естественный свет проходит через верхний поляризатор и становится плоскополяризованным. При отсутствии электрического поля (рис. 3.12, *a*) твист-структура нематика поворачивает плоскость поляризации света на 90° , поэтому он свободно проходит через нижний поляризатор, который также повернут на 90° , и попадает на зеркало. Отраженный от зеркала луч аналогично лучу падающему, проходит через всю структуру в обратном направлении и попадает в глаз наблюдателя. Это означает, что при выключенном напряжении поле зрения индикатора будет светлым.

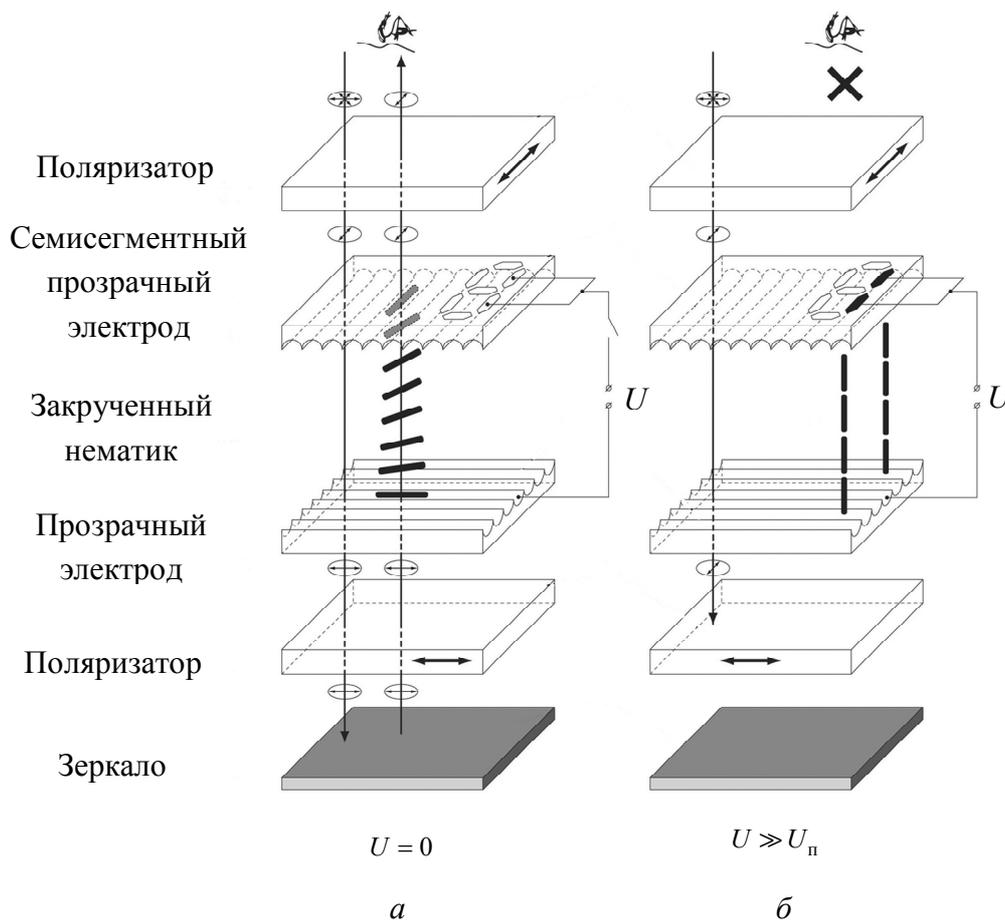


Рис. 3.12. Принцип действия часового жидкокристаллического индикатора

При включении напряжения происходит переход Фредерикса, в результате которого твист-структура раскручивается и нематик становится гомеотропно ориентированным (рис. 3.12, б). Поляризованный свет в таком нематике не меняет плоскости поляризации и потому полностью задерживается нижним поляроидом. То есть свет не доходит до зеркала, следовательно, не возвращается в обратном направлении (лишь на тех участках, на которых подключено электрическое напряжение), поэтому на светлом фоне будут видны черные символы; если напряжение подключено до двух сегментов, то на светлом фоне можно увидеть черную цифру 1. Подключая напряжение к соответствующим сегментам, можно сформировать цифры от 0 до 9 или любые символы и знаки. Так действует часовой цифровой индикатор.

В дисплеях с большим объемом информации наносят большое количество сегментов, к каждому из которых подводят электрические контакты. Напряжение, подаваемое на контакты, вырабатывается сложной электронной схемой для создания необходимых изображений. Это – мозаичные экраны, на которых можно сформировать любые символы (буквы, цифры, точки, линии и т.п.), в частности и подвижные. Количество сегментов в мозаичном экране ограничивается сотнями, но и при этом возникают значительные технические трудности, связанные с подведением напряжения. Поэтому мозаичные экраны не получили распространения, их заменили матричные.

Жидкокристаллический матричный дисплей

В современных жидкокристаллических дисплеях с большим объемом информации используют матричную систему электродов. Матричные дисплеи составляют основу плоских жидкокристаллических телевизоров, мониторов персональных компьютеров, ноутбуков, электронных переводчиков и словарей. При изготовлении такой матрицы на внутренние опорные поверхности стеклянных пластинок, между которыми находится тонкий слой жидкого кристалла, наносят систему прозрачных электродов в виде узких полосок, которые взаимно перпендикулярны на противоположных пластинках (рис. 3.13). Такая

система электродов существенно уменьшает количество выводов для подачи напряжения. Если, например, количество столбиков матрицы x , а строк y , то количество выводов в такой матрице будет $(x + y)$, вместо $(x \cdot y)$, которые были бы в мозаичном экране. На пересечении полосчатых электродов образуются небольшие элементы матрицы, к которым прикладывается напряжение. Такие элементы можно считать миниатюрными электрооптическими ячейками, которые автономно управляются внешним напряжением. Каждая микроячейка может быть включена или отключена адресной подачей напряжения от электронной схемы, регулируя световые пучки, которые проходят через соответствующие микроячейки и создаёт на экране элементы изображения, которые называют пикселями. Совокупность отдельных пикселей разной интенсивности формирует изображение на экране (кадр). Оптические характеристики пикселей (интенсивность, цвет) меняют действием электрического поля на жидкий кристалл.

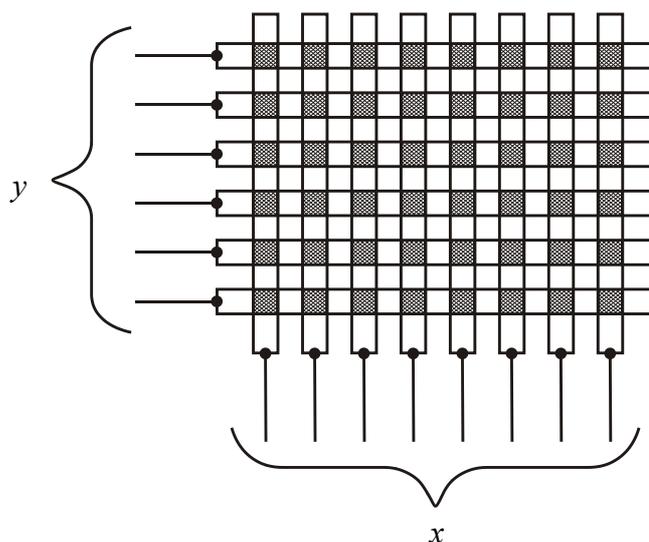


Рис. 3.13. Расположение электродов пассивной матрицы

При подаче управляющего напряжения к $(x + y)$ электрических выводов подключенными к напряжению станут $(x \cdot y)$ микроячеек. Выигрыш в количестве необходимых выводов возрастает пропорционально количеству пикселей на экране. В современных телевизион-

ных экранах количество пикселей составляет несколько миллионов. При большом количестве микроячеек технологически было бы сложно осуществлять подачу на них напряжения в случае мозаичного экрана. Самое важное преимущество матричной системы подачи сигнала по сравнению с мозаичной состоит в уменьшении количества электрических выводов.

Технология жидкокристаллических дисплеев с матричной адресацией сигнала оказалась сложной, и процесс внедрения ее в производство длился свыше трех десятилетий. На пути создания таких дисплеев возникли технические и технологические проблемы, успешно решенные благодаря достижениям в развитии физики жидких кристаллов, химической технологии создания жидкокристаллических материалов, а также планарных технологий изготовления интегральных микросхем и изделий индикаторной техники на жидких кристаллах.

В матричных дисплеях на отдельный горизонтальный электрод подается возбуждающий импульс определенного напряжения и одновременно на вертикальный электрод – информационный импульс с амплитудой, которая несет информацию об изображении. Максимальное напряжение будет на пересечении электродов. Если оно превышает пороговое для твист-эффекта, то происходит переход Фредерикса и на экране на светлом фоне возникнет темный элемент изображения.

Под меньшим напряжением находятся и другие элементы горизонтального и вертикального электродов, поэтому в них тоже происходит переход Фредерикса, но с неполной переориентацией директора. Эти микроячейки образуют на экране серые элементы изображения. Поэтому порядковая подача напряжения в матричной системе приводит к проблеме, которую называют «эффект креста».

Появление креста на экране является препятствием для получения изображения. Эта проблема была решена путем подбора физических параметров жидкого кристалла, который бы давал крутую вольт-контрастную характеристику твист-эффекта, а также путем обеспечения автономного питания каждой микроячейки матрицы, что стало возможным с переходом к использованию в дисплеях т.н. активных

матриц. В таких матрицах отсутствует влияние процесса адресации сигнала на соседние ячейки, то есть каждый пиксель (микроячейка) становится электрически изолированным. Матричные системы питаются низкими переменными напряжениями (порядка вольт), которые подаются от сложных интегральных микросхем управления, выполненных по планарной технологии. Переменные напряжения используются для того, чтобы избежать вредного влияния объемных зарядов, которые всегда образуются в постоянном поле.

Вторая проблема, которая была преодолена на пути создания жидкокристаллических экранов, – недостаточное быстродействие жидких кристаллов при передаче телевизионного изображения. Для его формирования и передачи важными являются временные характеристики дисплея, которые определяются характерными временами электрооптических эффектов в жидких кристаллах. Качество изображения, которое формируется пикселями, зависит от скорости их включения и выключения. Скорость включения пикселя определяется временами включения $\tau_{\text{вк}}$ электрооптического эффекта, а скорость его выключения $\tau_{\text{вык}}$ – временами релаксации этого эффекта после снятия напряжения. Для обеспечения передачи телевизионного изображения с соблюдением телевизионных стандартов время работы одного элемента матрицы должно быть порядка 1 мкс. Это время срабатывания электрооптического эффекта, которое в жидких кристаллах превышает 1 мкс. Современные химические технологии сделали возможным создание жидкокристаллических материалов с временами срабатывания, которые представляют единицы микросекунд. Для обеспечения оптимального количества кадров за секунду (в зависимости от модели оно колеблется от 20 до 40) время релаксации пикселя должно находиться в пределах 25÷50 мс. Тогда глаз человека вследствие инерционности (~ 40 мс) не замечает ни процесса формирования кадра, ни его изменения, и подвижное изображение воспринимается непрерывно и плавно.

Между временем включения $\tau_{\text{вк}}$ пикселя и временем его выключения $\tau_{\text{вык}}$ должно существовать определенное соотношение. Для формирования кадра возбуждающий импульс подается последовательно

на все горизонтальные электроды, пока не заполнится весь кадр. При этом записанная на отдельный горизонтальный электрод информация должна храниться на протяжении времени формирования всего кадра. Выполнение этого условия может обеспечиваться технологическими параметрами жидкого кристалла, которые определяют соответствующие времена включения электрооптического эффекта и релаксации его после отключения напряжения. Время включения $\tau_{\text{вк}}$ должно быть непродолжительным, а время выключения $\tau_{\text{вык}}$ – значительным. Для формирования изображения на экране оптимальным является такое соотношение между этими временами: $\tau_{\text{вык}} = N \cdot \tau_{\text{вк}}$, где N – количество горизонтальных электродов. В реальных жидких кристаллах $\tau_{\text{вк}} \ll \tau_{\text{вык}}$, но при больших N это соотношение не реализуется. Величиной N определяется количество элементов матрицы, а следовательно, и качество изображения. Чем больше количество электродов, тем лучше качество изображения. В современных экранах N большое и инерционности жидкого кристалла обычно не хватает. Эта проблема была решена также с переходом к использованию в дисплеях активных матриц, у которых соотношения между временами согласовываются специальными накопительными системами.

В дисплеях на твист-эффекте применяют лишь активные матрицы, в которых на пересечении электродных полос матричной сетки с использованием планарных технологий вместе с матрицей изготавливают тонкопленочные полевые транзисторы и накопительные конденсаторы. Эти накопительные элементы формируются на основе аморфного кремния – по одному на каждый пиксель. В активных матрицах электрический сигнал, который поступает на микроячейку, усиливается полевым транзистором, обеспечивая автономность питания каждой микроячейки, и каждый пиксель становится электрически изолированным. Полученный ячейкой заряд при этом хранится на время сканирования матрицы, поэтому каждый отдельный транзистор не только усиливает сигнал, который поступает на ячейку, но и согласовывает соотношение между временем включения ячейки и временем ее отключения. Иногда времени выключения не хватает для формирования

кадра, поэтому в каждой микроячейке дополнительно к транзистору создают тонкопленочный конденсатор, который подпитывает ячейку на время цикла сканирования. Следовательно, накопительные элементы активной матрицы решают «проблему креста», согласовывают временные характеристики дисплея, повышают скорость срабатывания микроячеек при подаче и отключении импульсного напряжения, улучшают яркость и контраст изображения.

В твист-структуре используют планарный слой нематика с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon > 0$), размещенный между стеклянными пластинками с прозрачными электродами и закрученный на 90° по соответствующей методике. Для получения качественного жидкокристаллического дисплея обеспечивают одну и ту же заданную ориентацию жидкого кристалла по всей площади матрицы, предварительно создав на поверхности управляющих электродов нужную микроструктуру. При отсутствии электрического поля закрученная структура становится оптически активной – способной поворачивать плоскость поляризации на 90° , то есть обеспечивает волноводный режим Могена. В твист-эффекте используют явление двойного лучепреломления, управляемого электрическим полем. Поэтому обязательным элементом дисплея является система скрещенных поляроидов, между которыми размещена твист-структура: входной – поляризатор и выходной – анализатор.

Жидкокристаллическая матрица состоит из системы микроячеек, которые автономно управляются электрическим напряжением. Каждая микроячейка создает на экране пиксель изображения определенной интенсивности, а система пикселей формирует изображение на экране. Во всех микроячейках матрицы происходят одинаковые процессы: поляризатор превращает естественный свет на плоскополяризованный; твист-структура, будучи оптически активной, поворачивает плоскость поляризации света вместе с поворотом директора; свет беспрепятственно проходит через анализатор, который также повернут относительно поляризатора на 90° . В этом случае на экране образовывается светлый пиксель. Под действием электрического поля, превы-

шающего пороговые значения, спираль раскручивается и планарная закрученная структура переходит в гомеотропную. Волноводный режим Могена нарушается, микроячейка перестает поворачивать плоскость поляризации света, и он не проходит через анализатор. На экране образуется темный пиксель. Следовательно, принцип действия жидкокристаллических дисплеев базируется на режиме Могена, который управляется электрическим полем.

Интенсивность светового пучка, который прошел через микроячейку, меняется в зависимости от приложенного напряжения. Поэтому уровни яркости пикселей управляются напряжением, которое плавно переводит каждый пиксель от белого до черного через разные градации серого. На кривой пропускания твист-эффекта можно выделить три характерные зоны, которые отвечают разным этапам раскручивания спирали (рис. 3.14). Зона 1 отвечает максимуму пропускания и белому цвету пикселя, когда спираль практически закручена (режим Могена). Зона 3 – минимуму пропускания и черному цвету пикселя, когда спираль почти раскручена. В зоне 2 имеются все оттенки серого цвета. Поскольку время включения электрооптического эффекта условно отсчитывается между моментами изменения электрооптическо-

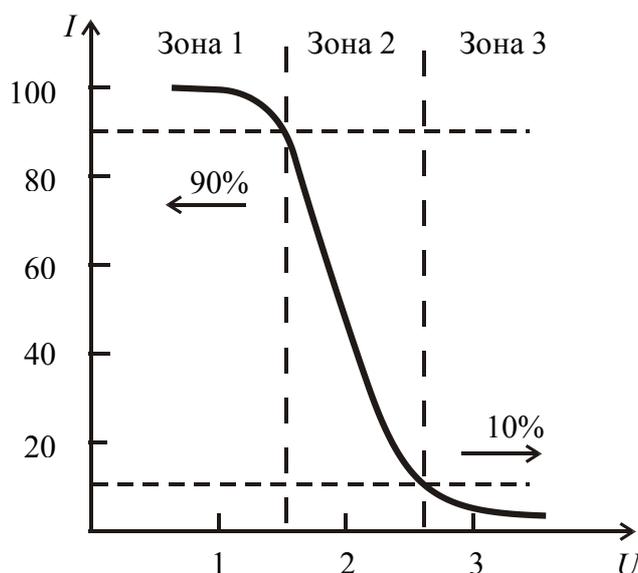


Рис. 3.14. Кривая оптического пропускания твист-ячейки

го отклика жидкокристаллической ячейки от 10% до 90% его максимального значения, то этим диапазоном оптического пропускания определяются и характерные зоны на оптической характеристике твист-эффекта. Интенсивность светового пучка при любом напряжении не зависит от длины волны этого света, поскольку режим Могена выполняется для длин волн всего видимого диапазона. Это объясняет факт использования твист-эффекта в дисплеях, которые работают при освещении белым светом. При плавном изменении напряжения молекулярная спираль раскручивается, волноводный режим нарушается, и при освещении белым светом интенсивность световых пучков проходит через весь спектр градаций серого цвета. Плавное регулирование интенсивности света напряжением возможно лишь с использованием активной матрицы.

В матричной системе электродов сканирующее напряжение подается на микроячейки поочередно, создавая на экране пиксели разной интенсивности, которые формируют черно-белый кадр. На таких принципах были созданы сначала черно-белые жидкокристаллические экраны.

В цветных матричных дисплеях для формирования изображений каждый пиксель делят на три независимых субпикселя (субпиксельная триада). Поэтому количество независимых микроячеек из тонкопленочными полевыми транзисторами и накопительными конденсаторами увеличивается втрое по сравнению с монохромными дисплеями. Микроячейки каждого из субпикселей содержат миниатюрные оптические фильтры синего, зеленого и красного цветов, которые наносятся непосредственно на стеклянные пластинки. Итак, субпиксельная триада – это совокупность светофильтров красного, зеленого и синего цветов, тонкопленочных полевых транзисторов и зарядовых конденсаторов, количество которых соответствует общему количеству субпикселей матрицы. Каждая микроячейка субпикселя управляется отдельным транзистором, который выдает собственное напряжение, раскручивает молекулярную спираль, меняя интенсивность света и яркость субпикселя. Изменением яркости каждого из субпикселей

триады достигается смешение цветов. Смешивание цветов от трех субпикселей в соответствующих пропорциях обеспечивает любой цвет на экране со всеми его оттенками. Количество цветов и их оттенков зависит от спектра градаций серого цвета в монохромных дисплеях на твист-эффекте, который характеризуется плавной кривой зависимости пропускания от напряжения (см. рис. 3.14). Если полностью открыты все субпиксели триады, то вместе они создадут белую точку на экране. Если на субпиксели триады подают напряжения, способное разрушить молекулярную спираль, переориентировав директор в направлении электрического поля, то свет между скрещенными поляроидами не пройдет и точка на экране станет черной. На рис. 3.15 приведена структура и режим пропускания света отдельной микроячейки матричного цветного дисплея при разных значениях напряжения. Следовательно, интенсивность света триады субпикселей формируют соответствующий цвет, а совокупность пикселей – цветное изображение на экране.

Существуют и другие технологии получения цветного изображения без использования цветных фильтров. В таких дисплеях, например, используют электрооптические эффекты в холестерических жидких кристаллах в комбинации с эффектом «гость – хозяин».

Современный матричный жидкокристаллический дисплей – это сложная многослойная структура, изготовленная с использованием планарной технологии. Основным ее рабочим элементом является закрученный на четверть винта нематический жидкий кристалл, расположенный между двумя опорными поверхностями пластинок, изготовленных из очень чистого стекла. Толщина жидкокристаллического слоя задается диэлектрическими прокладками и составляет $6\div 8$ мкм. Для обеспечения однородности по толщине между опорными пластинками в процессе механической сборки дисплея вводят специальные калибровочные шарики. Внутренние поверхности стеклянных пластинок покрывают прозрачными электродами матричного типа.

В процессе изготовления матричной жидкокристаллической панели за планарными технологиями наносят сотни микроскопических

электродов и выводов к ним, тонкопленочных полевых транзисторов и накопительных конденсаторов, обеспечивая их прозрачность и низкое сопротивление. После сборки структура с жидким кристаллом герметизируется. Матричная твист-структура размещена между двумя скрещенными поляроидами. Благодаря параллельным канавкам, предварительно нанесенным на электроды, молекулы нематика одинаково ориентированы возле электродов во всех микроячейках матрицы.

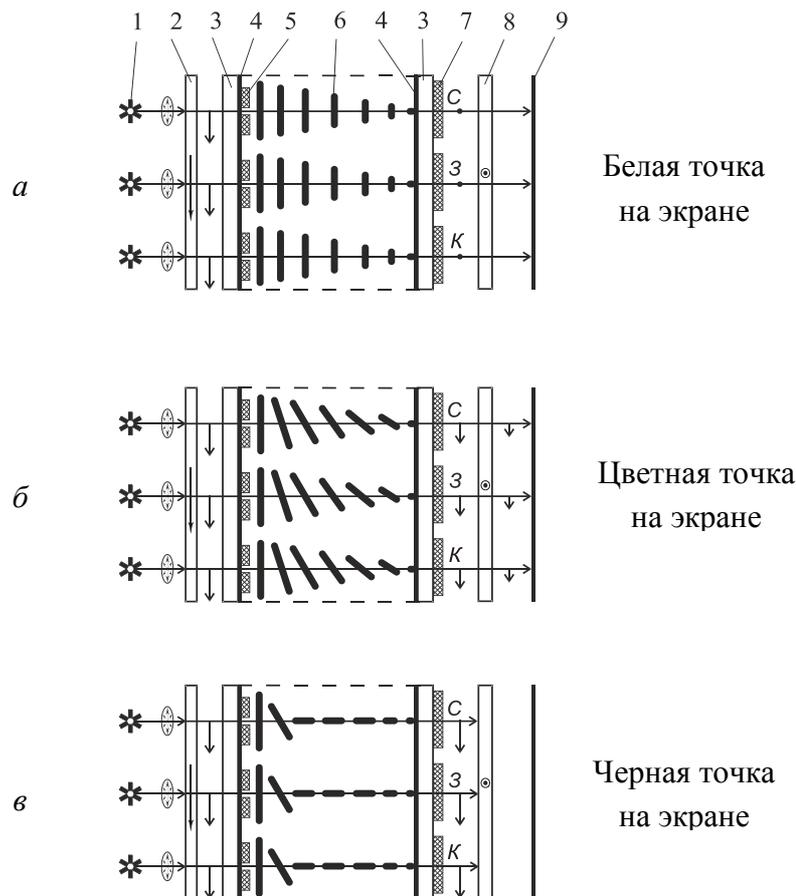


Рис. 3.15. Оптическая схема отдельного пикселя активной матрицы (*а* – $U = 0$; *б* – $U > U_n$; *в* – $U \gg U_n$; 1 – система тыльного подсвечивания; 2 – поляризатор; 3 – стеклянная пластина; 4 – прозрачный электрод; 5 – тонкопленочные полевые транзисторы и конденсаторы; 6 – закрученный нематик; 7 – оптические фильтры: синий, зеленый, красный; 8 – анализатор; 9 – экран)

Жидкокристаллические экраны не являются самосветящимися. Поскольку монитор работает в проходящем свете, то из тыльной от экрана стороны создают систему подсвечивания белым светом. Исполь-

зуют мощные газонаполненные лампы с системой боковых зеркал или световодов для обеспечения однородного освещения дисплея. В современных моделях подсвечивание может осуществляться светодиодами. Ресурс ламп значительно меньше времени работы электроники дисплея, поэтому в более дорогих моделях вместе с дисплеем ставят несколько резервных ламп подсвечивания, доводя общее количество до четырех.

Управляющие электрические импульсы вырабатываются микропроцессором, а электронная схема, сканируя, адресно подает их на определенную комбинацию электродов, обеспечивая питание микроячеек. Управляющая интегральная схема расположена обычно по краям жидкокристаллического дисплея в виде окантовки. Световой поток с тыльной стороны падает на матрицу микроскопических твист-ячеек, расположенных между скрещенными поляроидами, которые выборочно формируют пучки разной интенсивности, создавая соответствующие пиксели и изображение на экране. Пиксельная технология предусматривает точечную мозаичную структуру изображения.

Неразрушающий контроль изделий микроэлектроники

Уникальные свойства жидких кристаллов дают возможность успешно использовать их для неразрушающего контроля изделий микроэлектроники. С этой целью наиболее эффективно применяют ориентационные электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах благодаря их высокой чувствительности к действию электрического поля. При этом реакция жидкого кристалла на любые физические неоднородности исследуемого объекта фиксируется в виде оптической картины (электрооптического отклика).

Основой современных тонкопленочных изделий полупроводниковой микроэлектроники являются структуры типа полупроводник-диэлектрик и преимущественно кремний – окись кремния. В состав этих изделий входят тонкие полупроводниковые, диэлектрические, металлические, фоторезистивные и другие технологические слои. Качество изделий тонкопленочной микроэлектроники, их надежность и

сроки эксплуатации в значительной степени зависят от качества технологических слоев и качества выполнения технологических операций при формировании интегральных схем. В процессе создания сложных интегральных схем методами планарной технологии достигается высокая степень интеграции, поэтому неразрушающий контроль таких изделий является сложной, но актуальной задачей.

Неразрушающий контроль изделий микроэлектроники базируется на наблюдении электрооптического отклика нематического жидкого кристалла, нанесенного на исследуемый объект, с использованием оптической поляризационной микроскопии.

В связи с тенденцией применения в микроэлектронике многослойных диэлектриков и перехода к микронной и субмикронной технологии важное значение имеет контроль качества изолирующих пленок. Повышенная дефектность таких пленок может вызвать брак изделия, который выявляют обычно только после завершения формирования готовой интегральной схемы. Причиной отказов в работе микросхемы могут быть не только явные дефекты диэлектрика, но и участки с повышенной проводимостью любой природы, а также дефекты других технологических слоев.

Качество и надежность изделий микроэлектроники обусловлены прежде всего электрическими свойствами технологических слоев, поэтому более перспективными являются методы контроля качества, которые базируются на исследовании электрофизических свойств слоев. Эти методы должны иметь неразрушающий характер, высокие чувствительность и разрешающую способность, быть простыми в реализации и расшифровке данных исследований, оперативными и технологичными. Таким требованиям удовлетворяет метод дефектоскопии, в основу которого положено использование ориентационных электрооптических эффектов в нематических жидких кристаллах, – *НЖК-метод дефектоскопии*. Жидкие кристаллы просты в технологии, имеют высокую чувствительность к действию электрических полей, работают при низких уровнях потребляемой мощности, их оптическими свойствами можно управлять непосредственно напряжениями

из микросхем. НЖК-метод обеспечивает визуализацию дефектов в виде электрооптического отклика, дает возможность получить изображения дефектов на всей плоскости образца и установить их природу. Этот метод имеет широкий диапазон возможностей контроля разных параметров изделий тонкопленочной микроэлектроники, допускает выборочный или полный пооперационный контроль дефектности технологических слоев или готовых изделий в процессе изготовления в производственных условиях, не нуждается в дорогом оборудовании.

НЖК-метод дефектоскопии основан на визуализации неоднородных электрических полей над изделием с использованием ориентационных электрооптических эффектов в нематиках. Физический принцип визуализации дефектов можно объяснить на примере диэлектрической пленки. Аналогично исследуют дефектность готовых интегральных схем. Для визуализации дефектов используют поляризационный микроскоп, который работает в режиме отраженного света. Визуализацию дефектов диэлектрика проводят в специальной ячейке, которая содержит исследуемую диэлектрическую пленку. Ячейка для исследований – это многослойная структура типа полупроводник-диэлектрик-НЖК-металл (рис. 3.16).

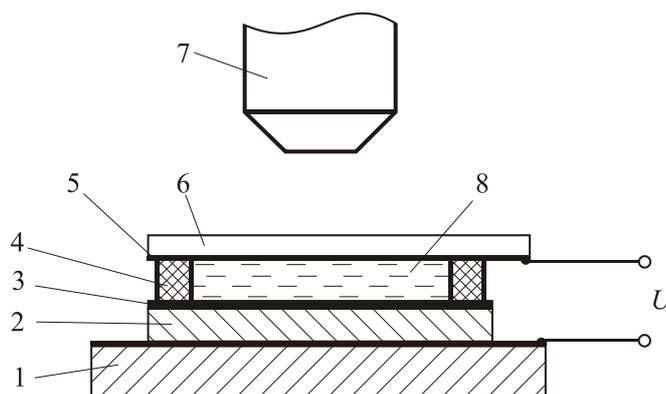


Рис. 3.16. Электрооптическая ячейка для наблюдения дефектов диэлектрических пленок (1 – металлическая основа; 2 – полупроводниковая пластина; 3 – диэлектрический слой; 4 – прокладка; 5 – токопроводящий прозрачный электрод; 6 – покровное стекло; 7 – микроскоп; 8 – слой жидкого кристалла)

На поверхность контролируемой диэлектрической пленки наносят тонкий (порядка 20 мкм) слой нематика с однородной гомеотропной ориентацией директора, которая достигается специальной обработкой исследуемой пленки и верхнего электрода или введением ориентирующих добавок (например, лецитина) в объем нематика. Для визуализации дефектов используют преимущественно электрооптический V -эффект. Для этого выбирают нематик с $\Delta\epsilon < 0$, например МББА. Полученную структуру исследуют в электрическом поле. Постоянное напряжение прикладывают между полупроводниковой пластиной и верхним прозрачным электродом. Проводимость нематика на 4÷5 порядков большая, чем диэлектрика, поэтому падение напряжения будет преимущественно на диэлектрике. Напряжения на нематике недостаточно для перехода Фредерикса, поэтому директор сохраняет гомеотропную ориентацию. В поляризационном микроскопе при скрещенных поляроидах над бездефектным диэлектриком наблюдается темное поле зрения. В области дефектов диэлектрика происходит перераспределение напряжения по толщине ячейки, которое приводит к переориентации директора и появлению оптического следа в виде коноскопического креста, если дефект имеет небольшие размеры (точечный) (рис. 3.17).

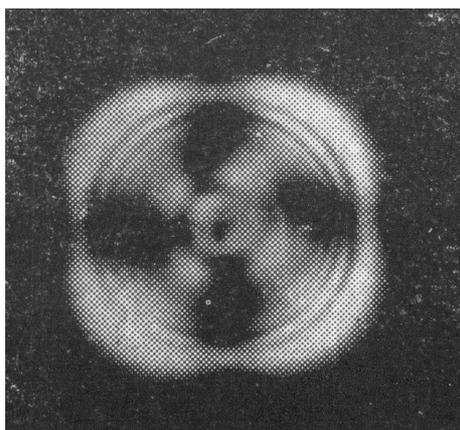


Рис. 3.17. Оптический отклик нематика над точечным дефектом

В исследуемой структуре на распределение потенциала в нематическом слое влияют электрические свойства диэлектрической пленки,

с которой контактирует нематик. Неоднородности электропроводности этой пленки любого происхождения можно рассматривать как ее дефекты. Они и создают неоднородные электрические поля над дефектами, которые визуализируют жидким кристаллом. Поэтому основа НЖК-дефектоскопии – это электрооптика нематиков в пространственно неоднородных электрических полях.

Однако электрическая неоднородность диэлектрика является лишь первопричиной образования пространственно неоднородного электрического поля в объеме нематика. Распределение этого поля определяется не только электрической проводимостью дефектной области диэлектрика, но и объемным зарядом в нематике над дефектом диэлектрика. В формировании этого заряда важную роль играют инжекция (лат. *injēcto* – вбрасываю) зарядов из области дефекта, собственная электропроводность жидкого кристалла и его поляризация, то есть процессы, которые непременно происходят в постоянных электрических полях. Поэтому в концентрированном виде можно так сформулировать физический принцип неразрушающего контроля дефектов диэлектрика методом жидких кристаллов: свободные заряды жидкого кристалла в постоянном электрическом поле формируют области пространственно неоднородного электрического поля над дефектом диэлектрика, а жидкий кристалл визуализирует эти поля в виде электрооптического отклика.

Размер и форма оптического следа дефекта зависит от величины электропроводности жидкого кристалла и приложенного напряжения. Этот размер намного больше размеров самых дефектов и толщины жидкокристаллического слоя. Если размер дефекта 0,5 мкм, то размер оптического следа достигает 150÷200 мкм. Это подтверждает тот факт, что свободные электрические заряды в жидком кристалле «усиливают» потенциальный рельеф над исследуемой поверхностью вследствие разных электрофизических процессов, которые происходят в структуре в постоянном электрическом поле. Чувствительность метода к размерам дефекта составляет 0,1 мкм, а разрешающая способность – порядка 1 мкм. НЖК-метод дефектоскопии имеет высокую

информативность и позволяет различать сквозные поры диэлектрического слоя и скрытые, выявлять локальные места повышенной проводимости диэлектрика, обусловленные скоплениям примесей и нарушением стехиометрии (греч. *stoicheion* – основа и *metron* – мера), наличие сторонних включений, фиксировать локальные области скопления зарядов, размытость границ «полупроводник – окисел» и др. Если, например, локальная переориентация нематика в структуре происходит при напряжениях, близких к пороговым, то это свидетельствует о наличии сквозного дефекта или области с повышенной проводимостью диэлектрической пленки.

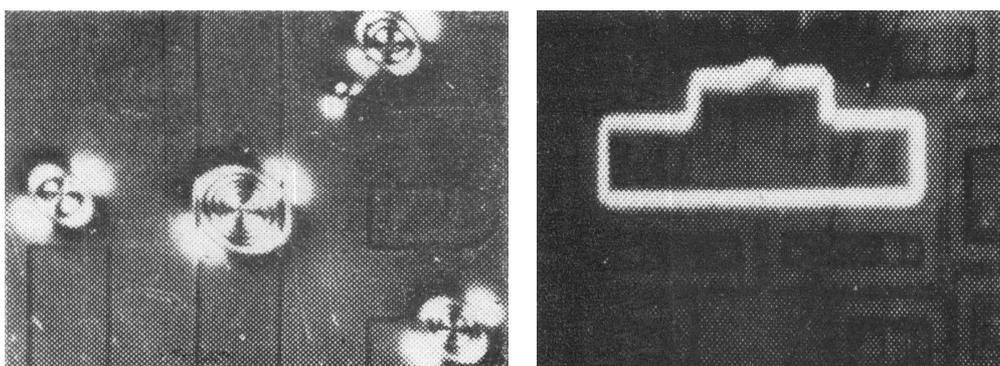
Для неразрушающего контроля можно использовать также нематики с $\Delta\epsilon > 0$ и гомеотропной исходной ориентацией директора. В однородном электрическом поле такая конфигурация является равновесной и электрооптические эффекты наблюдаться не будут. Однако в пространственно неоднородном поле такой нематик будет реагировать на тангенциальную составляющую электрического поля, успешно визуализируя такие поля. В этом случае возникает сложная деформация жидкого кристалла, которая является комбинацией S- и В-деформаций.

Использование нематика с $\Delta\epsilon > 0$ в технологии неразрушающего контроля значительно расширяет функциональные возможности метода по сравнению с применением для этого лишь В-эффекта. Нематики с $\Delta\epsilon > 0$ лучше ориентируются гомеотропно и имеют высокую чувствительность вследствие больших значений $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon > 10$), что дает возможность выявлять самые незначительные неоднородности. Обеспечивается высокий контраст изображения, поскольку однородные поля стабилизируют гомеотропную ориентацию этого нематика. Гомеотропные нематики с $\Delta\epsilon > 0$ могут «работать» в переменных электрических полях. Это делает возможным «зондировать» разные технологические слои и структуры, а также локальные области объемных зарядов под сплошным слоем диэлектрика. Методики обеспечивают визуализацию потенциальных барьеров, в т.ч. *p-n*-переходов на поверхности кристалла. Визуализация тонкопленочных *p-n*-переходов может проводиться без использования покровного стекла (со

свободной поверхностью) при сохранении контраста и разрешающей способности.

На рис. 3.18 представлена визуализация дефектов диэлектрической пленки (а) и тонкопленочных $p-n$ -переходов (б) с применением НЖК-метода. Методиками дефектоскопии с использованием жидких кристаллов можно выполнять такие операции контроля:

- визуализацию и анализ дефектов диэлектрических пленок;
- исследование поверхностных потенциалов интегральных схем;
- контроль качества нанесения металлизации и фоторезистивных слоев;
- выявление мест скопления зарядов в неоднородных структурах;
- визуализацию тонкопленочных $p-n$ -переходов разной степени интеграции;
- контроль состояния поверхности полупроводниковых и диэлектрических пленок;
- выборочный анализ многослойных структур;
- контроль отдельных операций при изготовлении интегральных схем;
- выявление причин отказов готовых изделий;
- определение толщины диэлектрика в структуре интегральной схемы неразрушающим методом.



а

б

Рис. 3.18. Визуализация дефектов защитного окисла (а) и тонкопленочного $p-n$ -перехода (б)

Задания для самоконтроля

1. В чем состоит физический смысл переходов Фредерикса?
2. Охарактеризуйте основные этапы протекания ориентационных электрооптических эффектов.
3. Опишите условия наблюдения ориентационных S - и B -эффектов.
4. Какой тип деформации жидкого кристалла является определяющим при протекании S - и B -эффектов?
5. Объясните причину изменения цветов при наблюдении ориентационных электрооптических эффектов в белом свете.
6. Обоснуйте природу осцилляций монохроматического света в электрооптических опытах.
7. В чем состоит сущность электрооптического твист-эффекта?
8. Охарактеризуйте принципиальные преимущества твист-эффекта по сравнению с S - и B -эффектами при использовании его в жидкокристаллических дисплеях.
9. Обоснуйте способы изменения цветов в электрооптической ячейке при применении эффекта «гость – хозяин».
10. Объясните принцип действия жидкокристаллического индикатора электронных часов.
11. Объясните оптическую схему и принцип действия цветного жидкокристаллического дисплея.

4. ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕМАТИКАХ

4.1. Аномальное ориентирование нематиков в электрическом поле

Ориентационные эффекты в нематиках имеют диэлектрическую природу, когда внешнее электрическое поле действует непосредственно на диполи молекул, переводя их в равновесное в этом поле состояние. За этим полевым механизмом молекулы нематика с $\Delta\epsilon > 0$ в электрическом поле ориентируются длинными осями вдоль поля, а молекулы нематика с $\Delta\epsilon < 0$ – перпендикулярно ему. Однако в реальных жидких кристаллах чистополевые ориентационные эффекты могут наблюдаться лишь при таких условиях эксперимента, когда будут исключены все явления, связанные с протеканием электрического тока. Реальный жидкий кристалл содержит свободные электрические заряды, которые переносят электрический ток и могут создавать локальные объемные заряды. Поскольку носителями электрического тока в жидких кристаллах являются ионы, то протекание тока часто сопровождается электрогидродинамическими потоками, которые могут влиять на ориентационные эффекты. Для избежания такого влияния ориентационные эффекты исследуют обычно в переменных электрических полях.

В 30-е годы XX ст. В. Фредерикс и В. Цветков обнаружили, что в нематиках с $\Delta\epsilon > 0$ директор ориентируется вдоль поля как на высоких частотах, так и на низких, то есть «нормально» согласно знака $\Delta\epsilon$. В нематиках из $\Delta\epsilon < 0$ директор ориентируется «нормально», то есть перпендикулярно к полю, лишь на высоких частотах, а на низких (или в постоянном поле) – «аномально» для данного знака $\Delta\epsilon$ – вдоль поля.

То есть на низких частотах нематика с $\Delta\varepsilon < 0$ ориентируются аномально, а на высоких частотах – нормально (перпендикулярно к электрическому полю). Области нормального и аномального ориентирования нематиков разделены определенной критической частотой ν_k , которая увеличивается с увеличением электропроводности σ . При этом аномальное ориентирование нематиков с $\Delta\varepsilon < 0$ всегда сопровождается потоками жидкости. В. Цветков впервые высказал идею, что в механизме аномального ориентирования нематиков решающую роль играет анизотропия электропроводности $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$.

Аномальное (греч. *anomalía* – отклонение) ориентирование нематиков – ориентирование директора \mathbf{L} нематика с $\Delta\varepsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$ в направлении электрического поля за механизм, связанным с действием на молекулы электрического тока и объемных зарядов.

Пусть нематик с $\Delta\varepsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$ имеет однородную планарную ориентацию, а внешнее электрическое поле E_z перпендикулярно к направлению директора \mathbf{L} (рис. 4.1, а). При отсутствии электропроводности такая ориентация является абсолютно равновесной в соответствии со знаком $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon < 0$). Однако при наличии заметной электропроводности она имеет крайне неустойчивое равновесие, поскольку даже незначительные локальные флуктуационные отклонения директора от этой ориентации усиливаются вследствие появления вращательного момента M_{σ} , который дестабилизирует директор, увеличивая начальную деформацию.

Механизм возникновения момента M_{σ} связан с анизотропией электропроводности нематика и образованием локальных пространственных зарядов противоположного знака. Вследствие теплового движения нематик испытывает незначительную флуктуативную деформацию продольного изгиба, образуя пространственно-периодическую сдеформированную структуру (рис. 4.1, б). Поскольку нематика имеют положительную анизотропию электропроводности $\Delta\sigma$, то $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. Поэтому под действием внешнего поля E_z в сдеформирован-

ном нематике возникает поперечная компонента тока I_x , которая создает положительный объемный заряд в области негативной кривизны $\partial\theta/\partial x$ поля директора и негативный объемный заряд в области положительной кривизны.

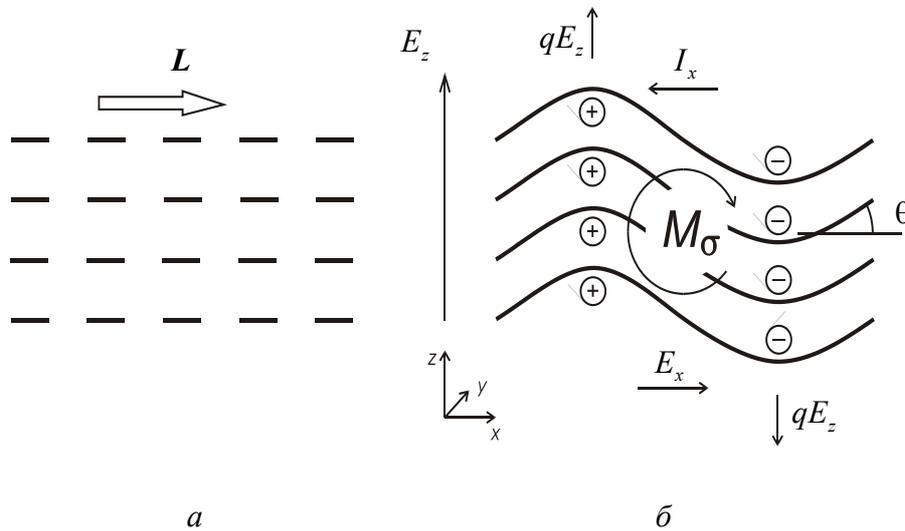


Рис. 4.1. Механизм аномального ориентирования нематика с $\Delta\epsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$ электрическим полем E_z

Объемные заряды создают поперечное электрическое поле E_x , которое препятствует протеканию тока вдоль оси Ox . Заряды будут разделяться до тех пор, пока поперечное поле E_x полностью не прекратит протекания поперечной компоненты тока I_x . Поперечное поле E_x создает электростатический момент кручения, который пытается увеличить начальную деформацию, то есть для нематика с $\Delta\epsilon < 0$ он является дестабилизирующим моментом. Внешнее электрическое поле действует на объемные заряды с силой qE_z в противоположных направлениях в соответствии со знаками этих зарядов и создает ионный ток. Перенос ионных объемных зарядов создает гидродинамические потоки противоположных направлений, которые создают гидродинамический момент M_σ , который также является дестабилизирующим и пытается увеличить начальную деформацию директора независимо от знака $\Delta\epsilon$. Для нематика с $\Delta\epsilon < 0$ это ориентирование директора в поле

E_z является аномальным. Следовательно, первопричиной возникновения момента M_σ и аномального ориентирования нематика с $\Delta\varepsilon < 0$ в постоянном или низкочастотном переменном поле является анизотропия электропроводности. опыты показывают, что аномальная ориентация всегда неполная, несколько наклоненная относительно поля. Это характерный признак аномального ориентирования. Угол наклона директора относительно поля при стабильной аномальной ориентации составляет величину порядка 10° . Нормальная ориентация при достаточно высоком напряжении достигается полной. Возникновение аномальной ориентации нематиков предопределяет в них различные электрогидродинамические неустойчивости.

4.2. Домены Капустина – Вильямса

В нематиках с заметной электропроводностью наблюдаются существенно более сложные электрооптические эффекты по сравнению с ориентационными. В них действие электрического поля на анизотрические молекулы передается через зарядовую подсистему жидкого кристалла. Наиболее ярко этот механизм проявляется в электрооптических эффектах, которые обнаружил еще в 30-е годы XX ст. В. Цветков, но детально исследовали их почти через 30 лет независимо российский физик А. Капустин и американский Р. Вильямс. Идеальными нематиками для наблюдения этих эффектов являются ПАА и МБА.

Для экспериментальных наблюдений доменов Капустина – Вильямса тонкий ($d = 10 \div 100$ мкм) слой нематика с $\Delta\varepsilon < 0$ размещают между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинками с полупрозрачными электродами на внутренних поверхностях. Эти поверхности обрабатывают для создания однородной планарной ориентации нематика с направлением директора L , параллельным оси x (рис. 4.2, а).

Информацию о состоянии структурной однородности получают по результатам оптических наблюдений электрооптической ячейки в поляризационный микроскоп. На ячейку подают постоянное или низ-

кочастотное переменное напряжение. Начиная с определенного порогового напряжения $U_{\text{п}}$ оптическая картина начальной прозрачной ячейки превращается в систему светлых и темных полос, которые перпендикулярны к направлению исходной ориентации директора. Систему светлых и темных полос называют доменами Капустина – Вильямса (рис. 4.3, а).

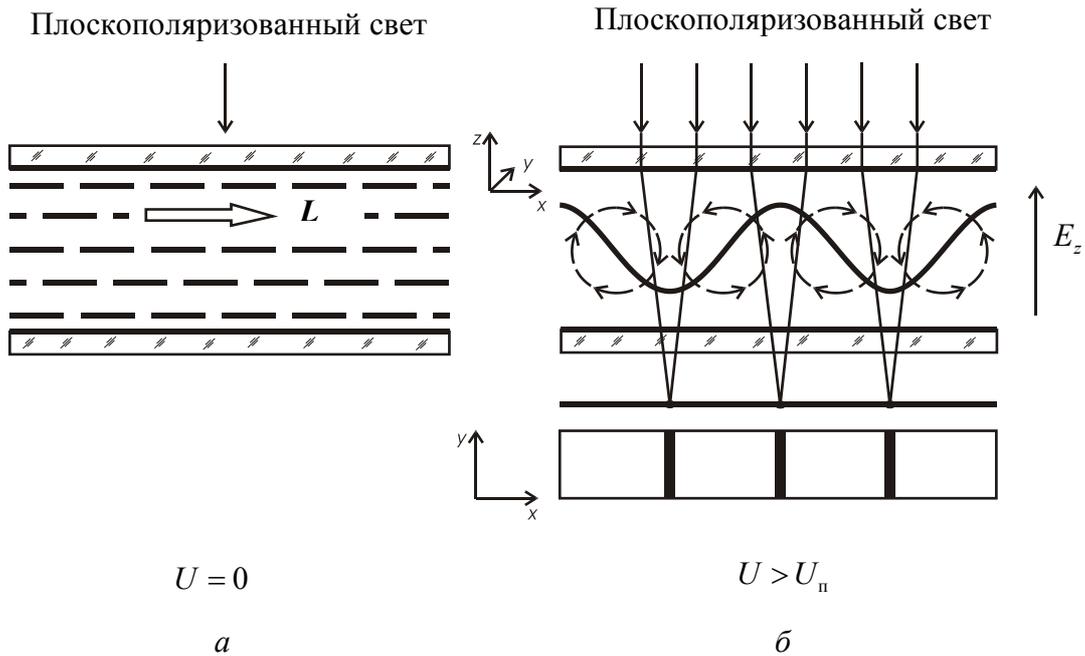


Рис. 4.2. Схема эксперимента для наблюдения доменов Капустина – Вильямса (а – электрооптическая ячейка для наблюдения доменов; б – образование электрогидродинамических потоков в нематике (штриховые линии); сплошная линия – распределение директора вдоль оси x)

Домены (лат. *dominium* – владение) Капустина – Вильямса – система темных и светлых полос, которые наблюдаются в микроскоп в нематическом жидком кристалле при определенных значениях электрического напряжения и является оптическим отображением вихревых гидродинамических потоков в нематике, обусловленных действием электрических токов и объемных зарядов.

Эти домены хорошо видны в поляризованном свете, когда направление поляризации совпадает с исходной ориентацией директора

(вдоль оси x). Система полос при этом будет параллельна к оси y (рис. 4.2, б). Если свет поляризован вдоль оси y , домены не наблюдаются. Это является свидетельством того, что при $U > U_{\parallel}$ показатель преломления испытывает пространственно-периодических изменений в направлении оси x , а директор остается в плоскости xz .

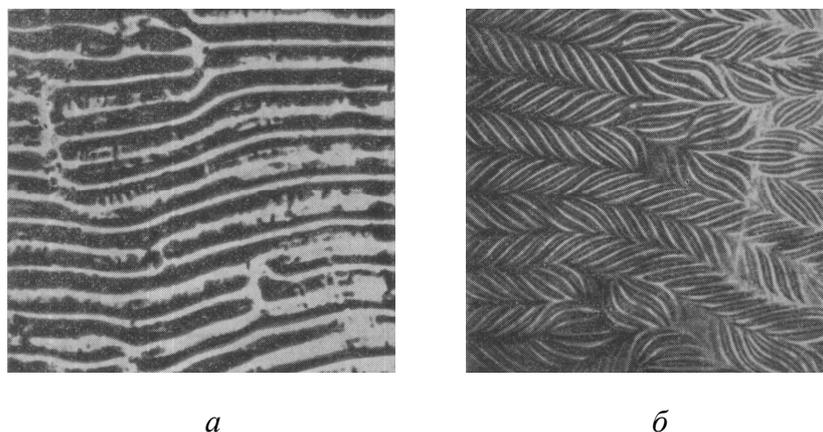


Рис. 4.3. Домены в нематике
(а – Капустина – Вильямса; б – типа шевронов)

Исследования показали, что домены являются динамическими образованиями. Если в слой нематика предварительно ввести твердые частички и наблюдать за ними в микроскоп, то окажется, что эти частички осуществляют круговые движения по некоторым замкнутым траекториям в плоскости xz со средними размерами траекторий порядка толщины нематического слоя. Скорость движения частичек составляет приблизительно $2 \div 10$ мкм/с и увеличивается с повышением напряжения. Это означает, что механизм образования доменов Капустина – Вильямса имеет гидродинамическую природу, поэтому образование доменов называют также *электрогидродинамическими эффектами*. Возникновение вихрей (неустойчивостей) в нематической ячейке сопровождается периодической деформацией продольного изгиба директора в направлении оси x и, как следствие, периодическим изменением показателя преломления для необыкновенного луча. Поскольку в нематику $n_{\parallel} > n_{\perp}$, то на краях вихрей, где директор \mathbf{L} параллельный направлению поляризации света, показатель преломления n

будет максимальным. В центре вихрей директор образует некоторый угол с направлением поляризации света, поэтому показатель преломления n будет меньше ($n_{\perp} < n < n_{\parallel}$). Для плоской волны с поляризацией вдоль оси x слой нематика периодически будет менять показатель преломления, образуя как бы систему цилиндрических линз, на которых фокусируется волна, формируя в фокальной плоскости этих линз систему светлых полос, параллельных оси y (рис. 4.2, б). Эти полосы и являются доменами Капустина – Вильямса. Такая дифракционная решетка имеет период, приблизительно равный толщине слоя нематика, и почти не зависит от внешнего напряжения. Если просветить доменную дифракционную решетку монохроматическим, например, лазерным светом, то за ячейкой (на экране) возникнет дифракционная картинка, которая описывается формулой дифракционной решетки с периодом d : $d \sin \theta = k\lambda$, где $k = 1, 2, \dots$; θ – угол дифракции.

Пороговое напряжение возникновения доменов Капустина – Вильямса не зависит от толщины слоя нематика, но является функцией частоты. Его частотная зависимость имеет сложный характер. Существует критическая частота ν_k , при которой меняется режим электрогидродинамической неустойчивости. При $\nu < \nu_k$ пороговое напряжение U_n относительно небольшое и резко повышается с увеличением частоты (рис. 4.4).

Типичные значения порогового напряжения составляют $5 \div 10$ В. Выше этого порогового напряжения наблюдаются домены Капустина – Вильямса. Критическая частота ν_k сильно зависит от проводимости нематика. Для довольно чистых нематиков ν_k может составлять единицы герц, а для нематиков с большой проводимостью – сотни и даже тысячи герц. Это означает, что механизм образования доменов Капустина – Вильямса тесно связан с процессами электропроводности нематика. Этот режим протекания электрооптических эффектов получил название «режима проводимости».

При $\nu > \nu_k$ пороговое напряжение значительно выше, чем в режиме проводимости, причем оно пропорционально толщине слоя не-

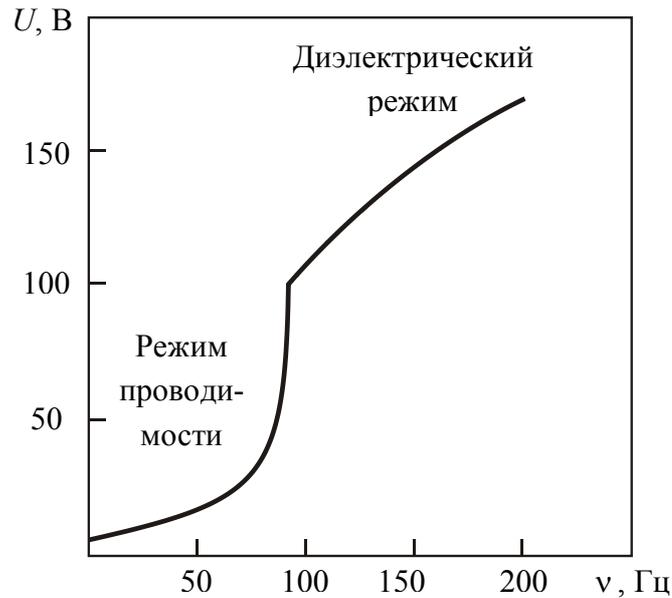


Рис. 4.4. Типичная частотная зависимость порогового напряжения образования доменов Капустина – Вильямса

матика, поэтому реальным параметром в этом режиме является не напряжение, а пороговая напряженность электрического поля $E_{\text{п}} = V_{\text{п}}/d$, причем $E_{\text{п}} \sim \nu^{1/2}$. Режим протекания электрооптических эффектов при $\nu > \nu_{\text{к}}$ получил название «диэлектрический режим». В этом режиме расстояние между полосами значительно меньше толщины слоя нематика и зависит от частоты ν . При надпороговых значениях напряжения в этом режиме наблюдается картина доменов, которые назвали *шевронами* (рис. 4.3, б). Режим шевронов наблюдается в нематиках с низкой проводимостью на переменном токе.

4.3. Механизм Карра – Хельфриха

Идею о роли анизотропии электропроводности в электрогидродинамических устойчивостях развил Е. Карр, а использовал ее в своей теории для объяснения механизма возникновения доменов Капустина – Вильямса В. Хельфрих. Поэтому этот сложный для интерпретации электрооптический эффект получил название «механизм Карра – Хельфриха».

Механизм Карра – Хельфриха – электрооптический эффект, в основе которого лежат процессы переноса и накопления зарядов и возникновения конвекционных потоков.

Несмотря на сложность этого механизма, разработана строгая теория электрогидродинамической неустойчивости. В электрооптическом эффекте действие электрического поля на анизотропные молекулы происходит через сложные механизмы, связанные с прохождением электрического тока и накоплением локальных объемных зарядов. Поэтому эти эффекты наблюдаются в постоянных и низкочастотных переменных электрических полях ($0 \div 1$ кГц) и возникают при определенном пороговом напряжении. На этих частотах самыми важными параметрами являются электропроводность σ и статическая диэлектрическая проницаемость ϵ . Обязательным условием наблюдения этих эффектов является конечная электропроводность нематика, поэтому неустойчивости не наблюдались бы в идеальных диэлектриках и не имеют аналогов в магнитных полях. Реальные нематики имеют достаточную электропроводность для протекания электрогидродинамических эффектов – от 10^{-7} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. При необходимости электропроводность нематика увеличивают путем введения у него ионных примесей. Примесные ионы противоположных знаков не нарушают электронейтральности среды, зато повышают её электропроводность.

В. Хельфрих принял, что механизм неустойчивости в нематиках имеет гидродинамическую природу, и вывел выражения для пороговых напряжений и пространственных периодов деформации нематика. Пусть нематик с $\Delta\epsilon < 0$ в стандартной электрооптической ячейке имеет планарную ориентацию, а электрическое поле E_z направлено перпендикулярно к директору L (см. рис. 4.2). Поле директора вследствие тепловых флуктуаций или неровностей на электродах будет немного сдеформированным, образуя пространственно-периодическую структуру. При деформации продольного изгиба директор лежит в плоскости xz и образует с осью x некоторый угол θ , который периодически зависит от x (см. рис. 4.1, б). Эти незначительные искажения ориентации директора усиливаются вследствие разных причин,

основная из которых – возникновение локальных пространственных зарядов и вращательного момента M_σ , индуцированного проводимостью. В целом образец нейтральный, но из-за положительной анизотропии электропроводности происходит некоторое перераспределение электрических зарядов вдоль направления электродов (вдоль оси x), образуя периодически распределенные вдоль электродов объемные заряды противоположных знаков. Действие внешнего поля E_z на объемные заряды противоположных знаков приводит к возникновению гидродинамических потоков противоположных направлений. С условия неразрывности течения вытекает, что противоположные по направлению потоки должны замыкаться, образуя цилиндрические вихри (рис. 4.2, б), которые являются энергетически наиболее выгодными, поскольку требуют наименьшей упругой энергии вследствие равномерной кривизны цилиндрической поверхности.

Цилиндрические вихри образуются под влиянием таких моментов:

- дестабилизирующего момента M_σ , индуцированного электропроводностью, который приводит директор в состояние аномальной ориентации;

- дестабилизирующего диэлектрического момента M_ε поперечного поля E_x объемных зарядов;

- стабилизирующего диэлектрического момента M_ε' внешнего электрического поля E_z ;

- стабилизирующего момента упругих сил $M_{\text{упр}}$, который определяется константой упругости K_{33} .

Все эти моменты направлены вдоль оси y . В стационарных условиях они могут быть уравновешенными, и тогда будет выполняться условие $M_\sigma + M_\varepsilon + M_\varepsilon' + M_{\text{упр}} = 0$. Это равновесие является неустойчивым, и при определенных условиях действие вращательных моментов на директор приводит к появлению гидродинамических вихрей. С условия баланса моментов находится пороговое напряжение образо-

вания доменов Капустина – Вильямса. Оно зависит от параметров жидкого кристалла: K_{33} , σ_{\parallel} , $\Delta\sigma$, η и $\Delta\epsilon$, а также исходной ориентации директора. Типичные значения порогового напряжения составляют $5 \div 10$ В. Порог возникновения доменов Капустина – Вильямса является также и порогом аномального ориентирования нематика.

Электрогидродинамическая неустойчивость, согласно теории В. Хельфриха, имеет два разных режима: режим проводимости и диэлектрический режим, что зависит от соотношения частоты ν приложенного электрического поля и частоты релаксации колебаний пространственного заряда ν_q , которая является обратным временем релаксации объемных зарядов $1/\tau$, где $\tau = \epsilon\epsilon_0/\sigma$ – максвелловское время релаксации. Эта частота релаксации является линейной функцией электропроводности, что хорошо согласовывается с экспериментом. Для всех частот $\nu < \nu_q$ пространственный заряд q колеблется в фазе с полем $E(t)$ – это *режим проводимости*. В этом режиме пороговое напряжение не зависит от толщины образца, а период деформации приблизительно равен толщине слоя нематика.

При $\nu > \nu_q$ пространственный заряд не успевает релаксировать за период колебаний электрического поля. Распределение зарядов становится постоянным во времени, обеспечивая *диэлектрический режим*. Синусоидальная сила $qE_0 \sin 2\pi\nu t$ не создает пространственных зарядов, поэтому не вызывает движения всей массы вещества, а с частотой ν колеблются лишь молекулярные оси. В диэлектрическом режиме пороговая напряженность $E \sim \nu^{1/2}$ не зависит от толщины образца. Пространственный период деформации значительно меньше этой толщины и также пропорциональный $\nu^{1/2}$. Диэлектрический режим иногда называют модой быстрого выключения: при выключении электрического поля шевроны исчезают за миллисекунды, тогда как домены Капустина – Вильямса – за десятые доли секунды. В сугубо диэлектрическом режиме, когда электрическое поле действует лишь на дипольные моменты молекул, основную роль играет диэлектрическая анизотропия.

4.4. Эффект динамического рассеяния света

Динамическое рассеяние света, как и домены Капустина – Вильямса, возникает в электрооптических ячейках с планарной исходной ориентацией нематика с $\Delta\varepsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$ при некотором пороговом напряжении, которое превышает пороговое напряжение возникновения доменов Капустина – Вильямса в $2 \div 2,5$ раза. Это означает, что стабильная картина доменов наблюдается лишь в интервале напряжений между этими порогами. При дальнейшем повышении напряжения скорости потока в вихрях увеличиваются, регулярные круговые течения меняются на турбулентные, домены начинают двигаться и дробиться, разрушая упорядоченную картину гидродинамических потоков и образуя хаотически ориентированные турбулентные области. Турбулентное движение нематика при этом напоминает кипение жидкости. Препарат становится молочно-белым, непрозрачным и начинает интенсивно рассеивать свет. Поскольку рассеяние света происходит благодаря возникновению центров рассеяния в состоянии турбулентного движения нематика, то этот режим электрогидродинамической неустойчивости назвали эффектом динамического рассеяния света (ДРС).

Эффект динамического рассеяния света – электрооптический эффект в нематике с $\Delta\varepsilon < 0$, который возникает при определенном пороговом напряжении и сопровождается интенсивным рассеянием света на турбулентных неоднородностях, образованных вследствие действия электрического тока.

В плоскости слоя нематика турбулентное движение приводит к хаотическому распределению ориентации директора в отдельных областях и неупорядоченных изменений показателя преломления. Оптические неоднородности по размерам соизмеримы с длиной волны видимого света (порядка 1 мкм) и становятся центрами рассеяния (рис. 4.5). Следовательно, физический механизм процесса ДРС – это дифракция света на оптических хаотически распределенных неоднородностях нематика, которые образовались под действием электрического поля вследствие турбулентного движения.

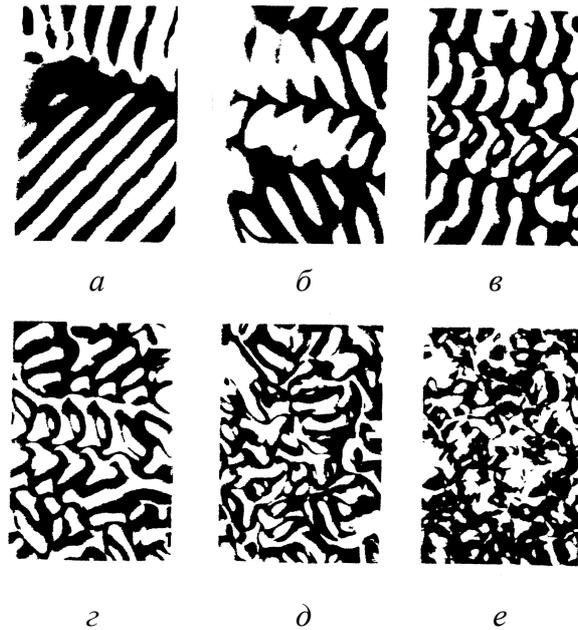


Рис. 4.5. Картина трансформации упорядоченной доменной структуры в хаотичные рассеивающие центры при ДРС в зависимости от напряжения (а – 6 В; б – 8,7 В; в – 9,1 В; г – 9,5 В; д – 10 В; е – 15 В)

Переход от доменов Капустина – Вильямса к ДРС оптически проявляется в замене периодической дифракционной картины на сплошной конус рассеяния при прохождении пучка света сквозь немагнитик. Если, например, освещать электрооптическую ячейку гелий-неоновым лазером, то при отсутствии электрического поля, когда она прозрачная, лазерный пучок света создает на экране небольшое интенсивное пятно. В режиме доменов Капустина – Вильямса на экране наблюдается дифракционная картина с четкими максимумами. При переходе к режиму ДРС дифракционные максимумы размываются, и свет рассеивается по всем направлениям, но на экран он будет падать в виде широкого конуса рассеянного вперед света, образуя на нем широкое круглое пятно. Размер пятна увеличивается с повышением напряжения, уменьшаясь в интенсивности, что означает увеличение интенсивности рассеяния с повышением напряжения. Начало рассеяния соответствует напряжению приблизительно 10 В и выходит на насыщение приблизительно при 30 В. При этом характерные размеры рассеивающих центров меняются от единиц до долей микрометра.

Эффективность рассеяния света удобно оценивать по форме *индикатрисы* – зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния. Индикатрисы рассеяния имеют остронаправленный характер и меняют свою форму при изменении напряжения: с повышением напряжения они уширяются и становятся менее направленными (рис. 4.6) вследствие уменьшения размеров центров рассеяния и увеличения их концентрации. Форма индикатрисы (эффективность светорассеяния) зависит от толщины слоя нематика (светорассеяние увеличивается с уменьшением толщины слоя нематика) и от его параметров: оптической анизотропии Δn и диэлектрической анизотропии $\Delta \epsilon$. С увеличением Δn и $\Delta \epsilon$ возрастают градиенты этих параметров, что увеличивает оптические неоднородности, на которых происходит рассеяние света. Наибольшее влияние на форму индикатрисы рассеяния оказывает электропроводность нематика, поскольку механизм возникновения турбулентностей связан с прохождением электрического тока через нематик. Учитывая это светорассеяние в эффекте ДРС можно повысить, выбирая нематик с максимальным Δn и увеличивая его электропроводность.

ДРС – один из наиболее доступных для наблюдений электрооптических эффектов в нематиках, однако для его реализации необходимо соблюдать определенные требования: толщина слоя нематика не должна быть слишком малой ($d \geq 6$ мкм); его ионная электропроводность – не менее $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. В чистых нематиках ДРС не наблюдается. Это указывает на ключевую роль электрического тока в возникновении этого эффекта, хотя для его наблюдения нужны относительно небольшие токи – порядка 1 мкА/см^2 . Для создания необходимой электропроводности нематика у него иногда вводят ионные примеси. Еще одно важное условие возникновения ДРС – диэлектрическая анизотропия нематика должна быть негативной ($\Delta \epsilon < 0$). Условие планарности исходной ориентации нематика для наблюдения ДРС не строгое. Эффект будет наблюдаться и при гомеотропной начальной ориентации нематика, но в этом случае сначала произойдет ориентационный *B*-эффект (переход Фредерикса), который переведет гомеотропную ориентацию в планар-

ную, и лишь после этого будет наблюдаться ДРС. При такой геометрии опыта временные характеристики ухудшаются.

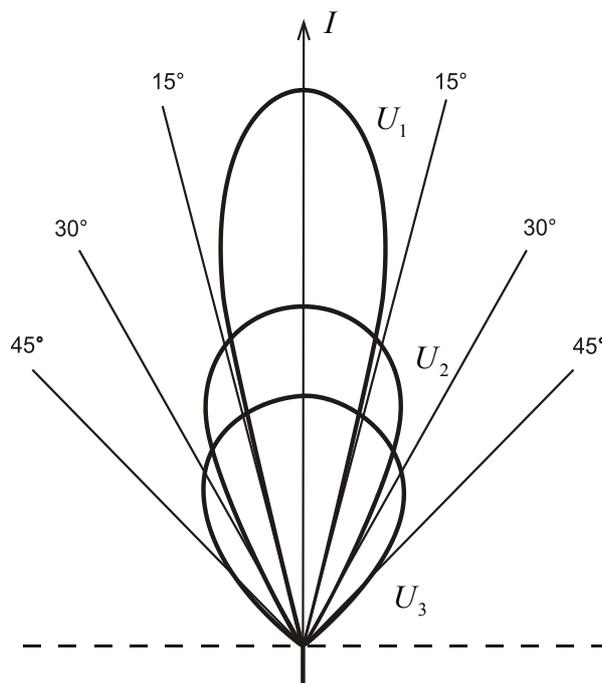


Рис. 4.6. Индикатрисы рассеяния в эффекте ДРС при разных напряжениях $U_1 < U_2 < U_3$

Временные характеристики эффекта ДРС зависят не только от начальной ориентации нематика, но и от толщины его слоя и других параметров опыта. Например, если слой нематика имеет толщину 50 мкм, то эффект будет срабатывать за секунды, а если $d = 10$ мкм, то это время будет составлять десятые, а то и сотые доли секунды. Время включения ДРС зависит от электрического напряжения и параметров нематика: электропроводности σ и ее анизотропии $\Delta\sigma$, диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$, модуля упругости K и вязкости η . Это время составляет $50 \div 100$ мс. Времена выключения не зависят от напряжения и составляют несколько секунд.

Релаксация турбулентного движения нематика после отключения напряжения происходит в два этапа. Первый этап определяется временами релаксации гидродинамических вихрей и является быстрым ($10^{-8} \div 10^{-6}$ с). Второй этап определяется временами релаксации директора и является относительно медленным, поэтому в процессе ре-

лаксации ДРС лимитирующей стадией является время релаксации директора, которое лежит в интервале $10^{-3} \div 10^{-2}$ с. Однако времена включения эффекта ДРС затягивают некоторые вторичные процессы, поэтому они составляют несколько секунд. Следовательно, эффект ДРС является довольно инерционным.

При динамическом рассеянии света упорядоченность директора полностью разрушена и его ориентация уже не лежит в одной плоскости. Поэтому этот эффект можно наблюдать в неполяризованном свете, то есть без использования поляризаторов. Это его существенное преимущество по сравнению с другими электрооптическими эффектами при их практическом использовании (упрощается конструкция индикатора). ДРС – первый из электрооптических эффектов, предложенный для практических использований в оптоэлектронике. Его применяли в первом поколении индикаторов на жидких кристаллах в электронных часах, калькуляторах, панелях автомобилей и других устройствах. В этих индикаторах на темном фоне возникают молочно-белые символы, яркость которых тем большая, чем большее внешнее освещение. Среди преимуществ эффекта ДРС является и то, что он обеспечивает высокую яркость изображения, четкий контраст, большие углы обзора изображения, может работать от любого света, в частности солнечного. Недостатками этого эффекта является необходимость использования более высоких напряжений ($20 \div 30$ В), по сравнению с чистополевыми индикаторами, большие энергетические затраты вследствие протекания электрического тока, относительно низкое быстродействие, а также возможность получения образов лишь в черно-белом изображении. В следующих поколениях жидкокристаллических индикаторов использованы чистополевые электрооптические эффекты, лишённые этих недостатков. Однако и эффект ДРС может служить одним из способов управления световыми потоками, например, в шторах, которые управляются электрическим полем, или других оптических затворах. Интенсивность света при ДРС может ослабляться в 10^4 раз.

Задания для самоконтроля

1. Раскройте физическую суть «аномального» ориентирования нематиков электрическим полем.
2. Объясните экспериментальные условия наблюдения доменов Капустина – Вильямса.
3. Охарактеризуйте физическую природу доменов Капустина – Вильямса.
4. В чем состоит суть механизма Карра – Хельфриха, который описывает электрогидродинамические неустойчивости в жидких кристаллах?
5. Объясните механизмы возникновения стабилизирующих и дестабилизирующих вращающих моментов, которые вызывают неустойчивости в жидких кристаллах.
6. Раскройте механизм протекания электрогидродинамических неустойчивостей в режиме проводимости и диэлектрическом режиме.
7. Как можно избежать влияния электрических токов на ход электрооптических эффектов в жидких кристаллах?
8. Какими должны быть экспериментальные условия для наблюдения эффекта динамического рассеяния света?
9. Обоснуйте название эффекта «динамическое рассеяние света».
10. Проанализируйте, как развиваются электрогидродинамические неустойчивости в нематиках.

5. ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

5.1. Спиральная закрученность холестерических жидких кристаллов

К отдельному классу жидких кристаллов зачисляют холестерические жидкие кристаллы, хотя на молекулярном уровне этот тип мезофазы имеет нематический порядок. Поэтому иногда холестерики считают разновидностью нематиков со спиральным закручиванием надмолекулярной структуры.

Холестерические (греч. *chole* – желчь и *stereos* – твердый) жидкие кристаллы (холестерики) – жидкие кристаллы, которые формируются хиральными молекулами, на молекулярном уровне имеют структуру нематиков, которая закручивается, образуя холестерическую спираль.

Для холестериков можно использовать параметр порядка S , введенный для нематиков, а направление преимущественной ориентации молекул, как и в нематике, характеризовать директором L , который, однако, закономерно поворачивается при воображаемом перемещении вдоль некоторого направления. Если условно выделить квазинематические слои, в которых L имеет одинаковое направление, с расстояниями между ними $5 \div 6 \text{ \AA}$, то угол закручивания между ними будет составлять всего $8 \div 10'$. Квазинематические слои являются условными, то есть холестерики не являются слоистыми кристаллами, как смектики. На больших расстояниях эти незначительные повороты приводят к образованию холестерической спирали. *Осью холестерической спирали* называют такое направление, перемещаясь по которому регулярно меняется ориентация директора L – он плавно поворачивается на некоторый угол φ . Расстояние, измеренное вдоль оси

спирали, на котором директор поворачивается на угол 360° , называется *шагом спирали* P . Величина шага холестерической спирали значительно превышает молекулярные размеры и имеет порядок длины волны видимого света. Поэтому отличия холестерика от нематика проявляются на больших расстояниях по сравнению с молекулярными размерами.

Выберем правую прямоугольную систему координат так, чтобы ось z совпадала с осью спирали (рис. 1.4). Угол φ поворота директора линейно зависит от z по закону: $\varphi = q_0 z$, где $q_0 = 2\pi/P$ – волновое число спирали (угол закручивания холестерической спирали на единицу длины). Тогда компоненты директора \mathbf{L} определяются через волновое число спирали q_0 так:

$$\begin{cases} L_x = \cos(q_0 z + \varphi_0) \\ L_y = \sin(q_0 z + \varphi_0) \\ L_z = 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

Уравнения (5.1) математически описывают идеальную спираль, и их правомерно записывать лишь для монокристалла холестерика. Такой монокристалл относительно легко получается в тонких (< 100 мкм) слоях холестерика, если обеспечить планарную ориентацию директора на обеих поверхностях слоя. Если, например, на полированную стеклянную пластинку нанести слой холестерика, оставив свободной другую поверхность, то образуется *плоская текстура*, или *текстура Гранжана*, в которой направление директора \mathbf{L} на стеклянной поверхности совпадает с направлением полировки, а на свободной поверхности \mathbf{L} имеет произвольную, но тангенциальную ориентацию. В этом случае шаг спирали имеет равновесное значение P_0 . Если слой холестерика поместить между двумя стеклянными пластинками с полированными в одном направлении внутренними поверхностями, то тоже образуется плоская текстура, в которой на обеих поверхностях направление директора \mathbf{L} совпадает с направлениями полировки, однако шаг спирали несколько изменится и станет неравновесным – P . В этом случае также имеем плоскую текстуру Гранжана, в которой ось холестериче-

ческой спирали будет перпендикулярной к плоскости пластин (ось z).

Среди всей совокупности жидкокристаллических систем со спиральной закрученностью можно выделить три типа холестериков:

1) собственно холестерики – эфиры холестерина и некоторые другие производные стероидов;

2) хиральные нематики – нематические жидкие кристаллы, образованные хиральными молекулами, то есть такими, которые содержат в боковой цепи асимметрические атомы;

3) немато-холестерические системы – смеси нематиков с оптически активными добавками (мезогенными или немезогенными). Мезогенными добавками могут быть производные холестерина или хиральные нематики.

В собственно холестериков и хиральных нематиков спиральность является естественной и связана с особенностями структуры молекул мезогена, а в немато-холестерических систем спиральность является индуцированной, вызванной особенностями строения молекул примесей. Добавка небольшого количества оптически активного вещества превращает нематик в холестерик с большим шагом спирали.

Независимо от природы спиральности все три типа систем называют холестерическими жидкими кристаллами. Для них введен дополнительный параметр – шаг спирали P , которым можно легко управлять. Именно с шагом спирали связаны наиболее интересные специфические свойства холестериков.

Закрученность холестерика q_0 вызвана особенностями структуры оптически активных молекул. Классическими представителями холестериков являются эфиры холестерина. Их молекулы имеют жесткий центральный углеродный скелет, к которому присоединены две довольно гибкие концевые группы. Кольца в молекулах эфиров холестерина не ароматические, а сама структура не является плоской. В общем молекула холестерика несимметричная и несколько закручена. Такие молекулы называют *хиральными* (греч. *cheir* – рука), поскольку они не имеют плоскости зеркальной симметрии и не совпадают со своим зеркальным отображением. Хиральную молекулу нельзя со-

вместить с зеркальным отображением простым наложением, как правую и левую руки. Именно благодаря хиральности молекул директор L в соседнем квазинематическом слое будет несколько повернутым.

Молекулы холестерика, имеющие одинаковое химическое строение, допускают образование в мезофазе двух изомерных модификаций – правой и левой. Поэтому и спирали таких холестериков могут быть правыми или левыми. В уравнениях (5.1) знак q_0 определяет тип спирали. Если q_0 имеет положительный знак, спираль называют правой, если негативный – левой. Знак холестерической спирали можно определить, исследуя селективное отражение света от холестерика. Холестерик считают правовращающим, если для наблюдателя, который смотрит навстречу селективно отраженному лучу, вектор E поляризованного по кругу света поворачивается по часовой стрелке, и левовращающим – если против часовой стрелки. Большинство эфиров холестерина имеют левую спираль. Однако холестерилхлорид, например, имеет правую спираль. Поэтому холестерилхлорид часто используют в смесях с эфирами холестерина противоположной спиральности для приготовления композиций с регулируемым шагом спирали.

Шаг спирали и ее знак можно менять, пользуясь смесями изомеров холестерика разного знака. Знак спирали определяется тем изомером, которого больше в смеси.

В смеси изомеры холестерика противоположных знаков могут быть скомпенсированными – тогда образуется нематик. Такая скомпенсированная смесь называется *рацемической*. Знак q_0 холестерической смеси можно изменить не только изменением ее состава, но и изменением температуры. При изменении температуры q_0 меняет как величину, так и знак. При некоторой температуре T_q , когда q_0 меняет свой знак, холестерик за всеми свойствами соответствует нематику, но при этом отсутствуют какие-либо признаки фазового перехода. Это является одним из свидетельств того, что холестерики и нематики на микроскопическом уровне имеют одинаковый тип упорядоченности, и нематик можно рассматривать как холестерик с бесконечным шагом спирали. Однако благодаря спиральной структуре с конечным шагом

холестерики имеют уникальные оптические свойства. Любые классические нематики, или рацемические смеси, можно закрутить оптически активными добавками, переведя тем самым их в холестерики. Из теории вытекает, что шаг индуцированной спирали обратно пропорциональный концентрации этой примеси в мезофазе. При больших концентрациях примесей шаг спирали обратно пропорциональный квадрату концентрации, что объясняет теория и подтверждает эксперимент.

Итак, подбирая соответствующий состав компонент мезогенных смесей, можно плавно варьировать шаг холестерической спирали в широких пределах. Чем больший шаг спирали, тем ближе холестерик за свойствами к нематику. Принимая во внимание, что хиральные нематики и немато-холестерические смеси, сохраняя все преимущества нематиков (низкая вязкость, большие значения диэлектрической и оптической анизотропии, широкий температурный интервал существования мезофазы) и имея все свойства холестериков, связанные из закрученностью структуры, они являются уникальными электрооптически материалами, которые находят важные технические применения.

5.2. Шаг холестерической спирали

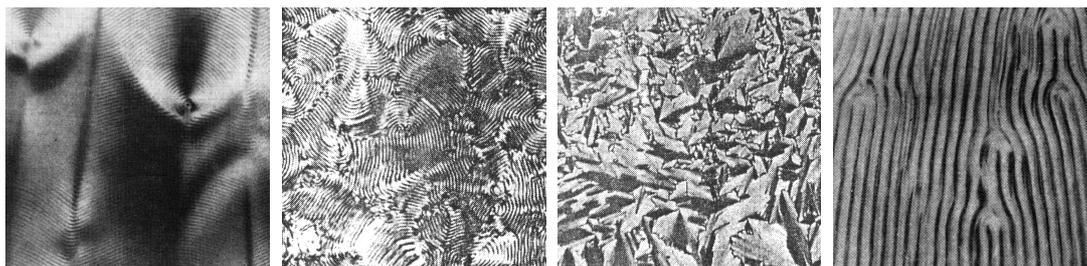
Текстуры холестериков

Благодаря спиральной закрученности холестериков им присущи уникальные оптические свойства: чрезвычайно высокая способность возвращать плоскость поляризации света (оптическая активность) и зависимость окраски холестерического образца от температуры (селективное отражение света). Оптические свойства холестериков, как и их поведение во внешних полях, непосредственно зависят от шага холестерической спирали, которым легко варьировать или температурой, или изменением состава холестерической смеси, или внешним полем. Важную информацию об оптических свойствах и структуре холестерика дают его исследования под поляризационным микроско-

пом. В поле зрения микроскопа наблюдается текстура холестерика, которая зависит от толщины образца, состояния поверхности стеклянных пластин, с которыми контактирует вещество, и типа жидкого кристалла. Исследование текстур холестериков в некоторых случаях дает возможность определять шаг холестерической спирали.

В холестерических жидких кристаллах могут наблюдаться несколько типов текстур в зависимости от расположения оси холестерической спирали относительно твердых поверхностей. Чаще всего встречается *конфокальная текстура* (рис. 5.1, а). Она образовывается при охлаждении изотропного расплава холестерика, заключенного в плоском капилляре с необработанными для ориентации директора внутренними поверхностями. Конфокальная текстура получила свое название от сложной конической поверхности, которая ограничивает конфокальный домен. Эта текстура сильно рассеивает свет на границах между конфокальными доменами, где резко меняется показатель преломления холестерика. Разновидностью конфокальной является *полигональная текстура* (рис. 5.1, б), в которой конфокальные домены группируются в полигональные блоки. В конфокальных и полигональных доменах оси холестерических спиралей ориентируются под острыми углами к опорным поверхностям и на разных участках образца произвольно направлены по азимуту. В тонких образцах конфокальная и полигональная текстуры переходят в *веерную текстуру* (рис. 5.1, в). Все эти текстуры не являются специфическими для холестериков, поскольку такие же, но с некоторыми особенностями, наблюдаются и в смектиках. Например, эфиры холестерина с небольшим шагом спирали имеют текстуры, очень похожие на текстуры смектиков.

В ориентированных холестериках наблюдаются другие текстуры. Поскольку структура холестерической мезофазы на молекулярном уровне аналогична к структуре нематика и отличается от нее лишь закрученностью, то индуцированные холестерики с небольшим содержанием оптически активной добавки ориентируются планарно или гомеотропно методами, разработанными для нематиков. Если специ-



a

б

в

г

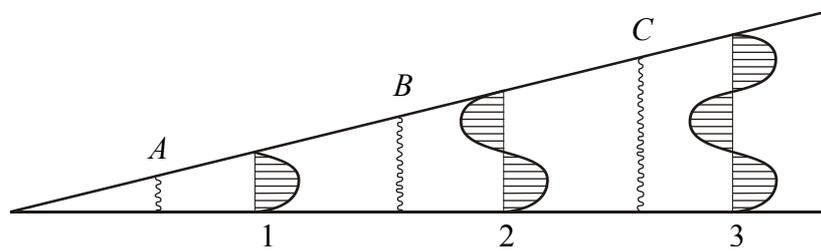
Рис. 5.1. Виды текстур холестериков (*a* – конфокальная; *б* – полигональная; *в* – веерная; *г* – текстура «отпечатков пальцев»)

альной обработкой опорных поверхностей (например, натиранием тканью или косым напылением) удастся ориентировать директор холестерика параллельно этим поверхностям, то ось холестерической спирали окажется направленной перпендикулярно к поверхностям. В этом случае наблюдается *планарная текстура (текстура Гранжана)* холестерика. Планарную текстуру классических холестериков можно получить с конфокальной путем легкого сдвига стеклянных пластин, после чего конфокальная текстура исчезает. Планарная текстура является прозрачной и имеет яркую радужную окраску, цвет которой зависит от температуры. Она имеет все свойства одноосного негативного кристалла и является оптически активной.

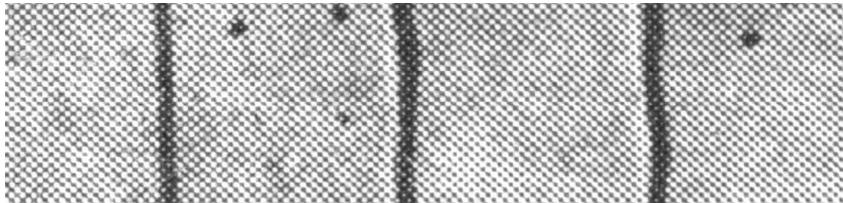
Определение шага холестерической спирали

Если ориентировать директор холестерика перпендикулярно к поверхностям (например, обработкой поверхности слоем поверхностно-активного вещества), то ось спирали вынуждена стать параллельной поверхностям, хотя азимутальное направление оси может быть произвольным. В этом случае спираль «рассматривается» сбоку и в скрещенных поляроидах наблюдается *текстура «отпечатков пальцев»*. Ее вид связан с периодическим изменением показателя преломления в плоскости, параллельной поверхности пластин. В поляризо-

ванном свете будут наблюдаться полосы с периодическим изменением интенсивности света, которые напоминают отпечатки пальцев на дактилоскопической картинке (рис. 5.1, з). Изучая эту текстуру, можно определить шаг холестерической спирали. Для этого с помощью поляризационного микроскопа в монохроматическом свете измеряют расстояние между двумя соседними темными линиями в текстуре «отпечатков пальцев». Считают, что такое расстояние равняется половине шага спирали. Этот метод эффективный для относительно больших шагов, например, для $P_0 > 1,5$ мкм.



а



б

Рис. 5.2. Текстура Кано – Гранжана в клинообразной ячейке (а – клин Кано; б – линии дисклинаций в текстуре Кано – Гранжана)

Текстура Гранжана, которая наблюдается в клинообразной ячейке, является важной с методической точки зрения, поскольку дает возможность определить равновесный шаг холестерической спирали. В клинообразной ячейке с углом наклона $1 \div 2^\circ$ путем натирания создается планарная ориентация холестерика с направлением директора, параллельным ребру клина (клин Кано). Ось спирали становится перпендикулярной к стеклянной поверхности, а сама спираль будет равномерно сдеформированной в пределах некоторого расстояния вдоль

клина (рис. 5.2, а). Шаг холестерической спирали будет равновесным в тех положениях, где в зазоре клина вкладывается целое число полушагов: $d = nP_0/2$, где $n = 1, 2, 3$. На рис. 5.2, а эти положения обозначены цифрами 1, 2, 3. Слева и справа от них спираль будет деформирована (слева – сжата, справа – растянута) с одинаковым количеством полувитков. В некоторых точках произойдет скачкообразное изменение числа полувитков спирали на единицу (точки А, В, С). В этих точках образуются дисклинации Кано – Гранжана, которые в поле зрения поляризационного микроскопа имеют вид четких линий, параллельных ребру клина (рис. 5.2, б). Считая, что эти линии находятся посредине между соседними положениями с равновесным шагом, связь расстояния l между соседними линиями дисклинаций первого порядка и равновесным шагом холестерической спирали можно записать так: $\sin \alpha = P_0/2l$. Для малых углов получим: $P_0 = 2l\alpha$. Область между соседними дисклинациями Кано – Гранжана называют *зонами Гранжана*. В пределах каждой зоны Гранжана вкладывается одинаковое число полувитков спирали. Однако в пределах первой зоны холестерик полностью раскручивается поверхностными силами и превращается в нематик. При определении равновесного шага винта методом клина Кано угол находится по интерференционным полосам равной толщины на участке клина, не заполненного холестериком. Теоретически нет ограничений на величину шага P_0 , который определяется этим методом, но более точные результаты получают при определении больших значений P_0 (> 10 мкм).

Существуют и другие методы определения шага спирали, например, по максимуму рассеяния света на конфокальной текстуре или максимуму селективного отражения света планарной текстурой.

Температурная зависимость шага

Шаг спирали для типичных холестериков имеет порядок длины волны оптического диапазона ($P = 0,3 \div 0,75$ мкм) и в значительной

степени зависит от температуры: с увеличением температуры шаг спирали уменьшается (рис. 5.3). Увеличение закрученности холестерической спирали с повышением температуры объясняется ангармонизмом крутильных колебаний удлинённых молекул. Такие колебания осуществляют молекулы, поворачиваясь в плоскости, перпендикулярной к оси спирали. Вследствие хиральности молекул колебания будут ангармоническими, и средний во времени угол закручивания, который характеризует поворот квазинематических слоев, увеличивается с повышением температуры. Шаг спирали P_0 , по этой модели, обратно пропорциональный температуре. Такая зависимость для типичных холестериков подтверждается экспериментально. Общеизвестно, что ответственными за механизм образования хиральными молекулами холестерической спирали являются Ван-дер-Ваальсовы дисперсионные силы притяжения и стерические силы отталкивания.

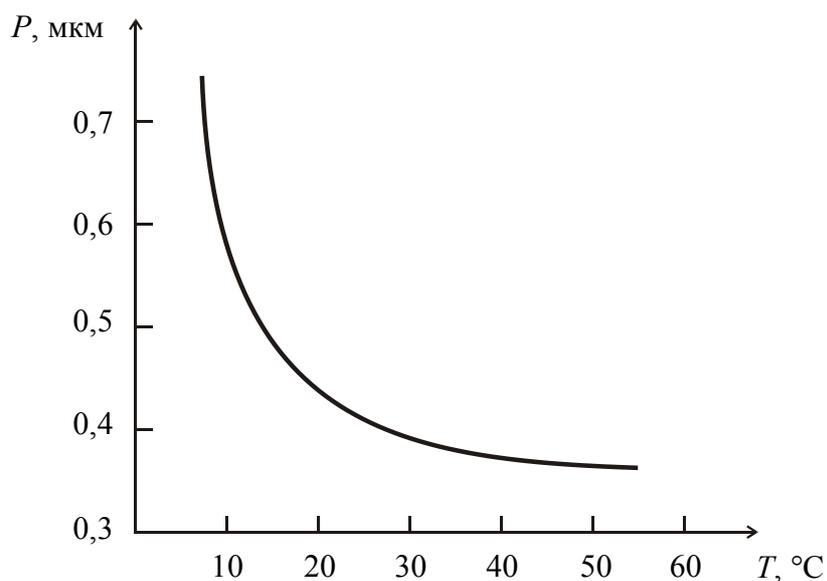


Рис. 5.3. Типичная кривая температурной зависимости шага спирали холестерика

Со спиральностью связана периодичность свойств холестерика в направлении холестерической оси. Поскольку в холестерике диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \neq 0$, то диэлектрические свойства разных квазинематических слоев разные. Учитывая, что направления

директора L и $-L$ эквивалентны, пространственный период d составляет половину шага спирали, то есть $d = P/2$.

5.3. Оптические свойства холестериков

Спиральность и уникальные оптические эффекты в холестериках

Холестерические жидкие кристаллы, как и нематические, являются оптически анизотропными средами и локально проявляют двойное лучепреломление. Они являются оптически одноосными негативными кристаллами с оптической осью, направленной вдоль оси холестерической спирали. Это означает, что в холестериков лишь в направлении холестерической оси свет распространяется с одинаковой скоростью независимо от направления его поляризации. В них $n_e - n_o < 0$, где n_e и n_o – показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей. У необыкновенного луча направление поляризации совпадает с направлением оптической оси, а в обыкновенного – перпендикулярно к этой оси. Поэтому для холестерика $n_e = n_{\perp}$, $n_o = (n_{\parallel} + n_{\perp})/2$, где n_{\parallel} и n_{\perp} – показатели преломления света, измеренные параллельно и перпендикулярно к направлению директора L , как и для нематиков. Абсолютные значения показателей преломления n_{\parallel} и n_{\perp} , как и характер их температурных зависимостей, практически не отличаются от нематиков (см. рис. 2.11). Как и в нематиков, с повышением температуры двойное лучепреломление уменьшается вследствие уменьшения параметра порядка и скачком падает к нулю в точке просветления холестерика.

Специфические оптические свойства холестериков, которыми они отличаются от нематиков, являются следствием их спиральной структуры. Эти свойства исследуют на ориентированных слоях холестериков из планарной текстурой, которые больше всего приближаются к монокристаллическим образцам. Планарной текстуре холестериков

присущи уникальные оптические эффекты. Планарная текстура имеет аномально высокую оптическую активность, которая достигает значений $\varphi = 10^4 \div 10^5$ град/мм. Для сравнения: оптическая активность кварца, которую считают высокой, составляет 24 град/мм.

Угол поворота плоскости поляризации холестериком сильно зависит от длины световой волны. При этом наблюдается аномальная дисперсия оптической активности и при некоторой длине волны происходит изменение ее знака. Длину волны, при которой оптическая активность превращается в нуль, называют точкой инверсии. Она равняется $\lambda_i = P \cdot \bar{n}$, где P – шаг винта, \bar{n} – средний показатель преломления холестерика. По обе стороны от точки инверсии направления поворота плоскости поляризации противоположные. Оптическая активность обычных оптически активных сред имеет определенный знак независимо от λ , то есть они являются правовращающими, либо левовращающими.

В области инверсии оптической активности наблюдается селективное отражение света планарной текстурой холестерика. Его особенностью является то, что оно происходит в интервале длин волн $\Delta\lambda$ вблизи λ_i . Этот интервал $\Delta\lambda$ называют *областью селективного отражения*. Графики дисперсии оптической активности и селективного отражения света планарной текстурой холестерика изображены на рис. 5.4. Длина волны отраженного света зависит от угла падения. Отраженный свет поляризован по кругу того же знака, что и холестерическая спираль. Если, например, холестерическая спираль правая, то отражение испытывает свет правой круговой поляризации. При обычном отражении, например от металлического зеркала, правополяризованный свет становится левополяризованным, и наоборот. При отражении от холестерического слоя знак круговой поляризации не меняется: правая поляризация остается правой, а левая – левой. Свет противоположной круговой поляризации свободно проходит через слой холестерика практически без ослабления. Явление разного поглощения света с правой и левой поляризацией называют *круговым дихроизмом*. Он зависит от длины волны падающего света и будет самым

большим в случае, когда длина волны в холестерике близка к шагу холестерической спирали, то есть область кругового дихроизма является и областью селективного отражения света.

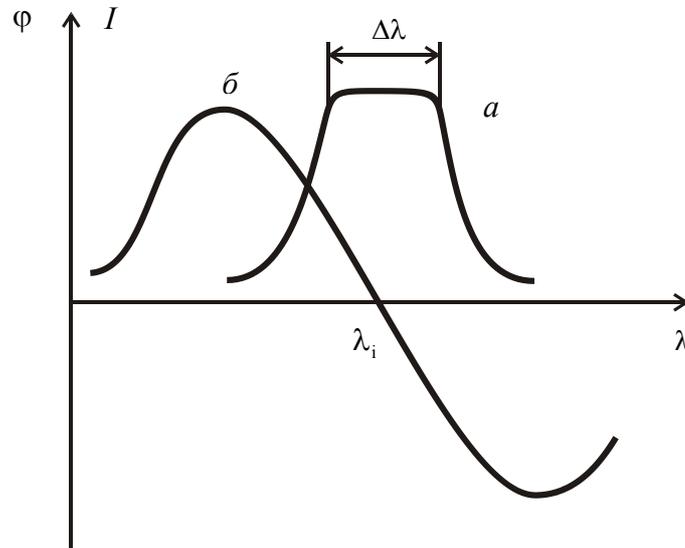


Рис. 5.4. Спектральная зависимость селективного отражения света (а) и оптической активности (б) для планарного слоя холестерика

Ее ширина определяется оптической анизотропией холестерика и равняется $\Delta\lambda = P_0(n_o - n_e)$. Если $n_e \rightarrow n_o$, то интервал стягивается к одной точке, которой соответствует длина волны $\lambda_i = P_0 \cdot \bar{n}$, где $\bar{n} = (n_{||} + n_{\perp})/2$ – средний показатель преломления холестерика. Это означает, что интенсивность отраженного света будет максимальной при условии, если длина световой волны в холестерике $\lambda = \lambda_i / \bar{n}$ – равняется шагу холестерической спирали P_0 .

В области селективного отражения и кругового дихроизма через холестерик практически без поглощения проходит свет с круговой поляризацией, которая обратная за знаком холестерической спирали, но за пределами этой области свет, который прошел, имеет круговую поляризацию, которая совпадает со знаком спирали. По обе стороны от этой области существуют спектральные полосы гигантской оптической активности. Для длин волн $\lambda \ll P_0 \Delta n$ выполняется условие Могена волноводного режима распространения света. В этом режиме

электрический вектор линейно поляризованного света сопровождает поворот директора в холестерической спирали, как и в твист-структуре, и количество оборотов электрического вектора на толщине образца точно соответствует числу витков холестерической спирали. Это экспериментальные факты.

Эти необычные оптические явления в холестериках теоретически объясняются на основе решений уравнений Максвелла с соответствующими граничными условиями для среды с анизотропными диэлектрическими свойствами, которые периодически меняются по законам идеальной спирали. Эта сложная задача аналитически решена лишь для одного частного случая – перпендикулярного падения света на плоскопараллельную пластину холестерика с планарной ориентацией. Другие случаи решают приближенно или численными методами. Теоретические исследования в этом направлении дали возможность понять и объяснить все оптические свойства холестериков, а некоторым из них дать четкую и наглядную физическую интерпретацию, используя более элементарный подход – кинематическое рассмотрение дифракции света на периодической структуре холестерика. Это стало возможным, когда была доказана дифракционная природа оптических явлений в холестерических жидких кристаллах. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при изучении рассеяния рентгеновских лучей на пространственной кристаллической решетке (метод Вульфа – Брегга). Однако метод Вульфа – Брегга объясняет не все оптические свойства холестериков. Для некоторых оптических эффектов полезными оказались подходы, которые нуждаются в более детальном рассмотрении механизмов взаимодействия света с холестериками, хотя эти эффекты тоже имеют дифракционную природу.

Селективное отражение света

В результате взаимодействия света с холестерической спиралью происходит дифракция света на сложной периодической пространственной структуре. Период спирали соответствует видимому диапазо-

ну длин волн, поэтому это свойство наблюдается в видимом оптическом диапазоне и называется селективным отражением света.

Селективное отражение света – *отражение плоской текстурой холестерика света определенной длины волны при падении на нее белого света.*

Рассмотрим дифракцию света для случая кристаллического образца холестерика в виде плоскопараллельной пластинки с осью спирали, перпендикулярной к поверхности (планарная текстура). Для холестерика существенным является периодическое повторение неоднородности среды вследствие периодического изменения анизотропной диэлектрической проницаемости. Известно, что причиной рассеяния света может быть любая неоднородность. Однако если эти неоднородности повторяются регулярно через период d , то существуют направления, в которых дифрагированные лучи усиливаются. Найдем эти направления, воспользовавшись методом Вульфа – Брегга. В монокристалле холестерика можно выделить параллельные плоскости, которые проходят через слои с одинаковым значением диэлектрической проницаемости. Между двумя соседними холестерическими плоскостями с одинаковым ε расположен слой, повторением которого вдоль нормали можно застроить весь монокристалл. Вдоль нормали имеет место периодическое распределение диэлектрической проницаемости ε с периодом d , который можно назвать межплоскостным расстоянием. Максимум дифрагированного света будет иметь место при условии сложения волн в одинаковых фазах. С рис. 5.5 видно, что разность хода лучей, отраженных от двух соответствующих элементов соседних слоев, равняется $2d \sin \theta$, а следовательно, дифракционный максимум соответствует условию Вульфа – Брегга:

$$2d \sin \theta = k\lambda, \quad (5.2)$$

где $\theta = (\pi/2) - \varphi$ (φ – угол падения), k – целое число, λ – длина световой волны в холестерике.

Согласно условию (5.2) дифракционное отражение монохроматического света происходит лишь при определенных углах θ , которые соответствуют этому условию. Если на холестерик падает белый свет,

то при фиксированном угле θ дифракционного отражения испытает свет лишь определенной длины волны, то есть определенного цвета. При нормальном падении белого света ($\theta = \pi/2$) дифракционного отражения испытывает свет при условии $\lambda = 2d$, или $\lambda = P_0$, где P_0 – шаг холестерической спирали. При освещении холестерика белым светом, цвет дифракционно отраженного света будет определяться шагом холестерической спирали P_0 , поэтому поверхность освещенного белым светом холестерика имеет ярко окрашенный вид. С повышением температуры холестерическая спираль закручивается, то есть шаг спирали уменьшается (см. рис. 5.3). Уменьшается при этом и длина волны дифракционно отраженного света, что проявляется в изменении окраски холестерика с изменением температуры. Цвет холестерика при нагревании меняется от красного до фиолетового, пройдя все цвета видимого диапазона.

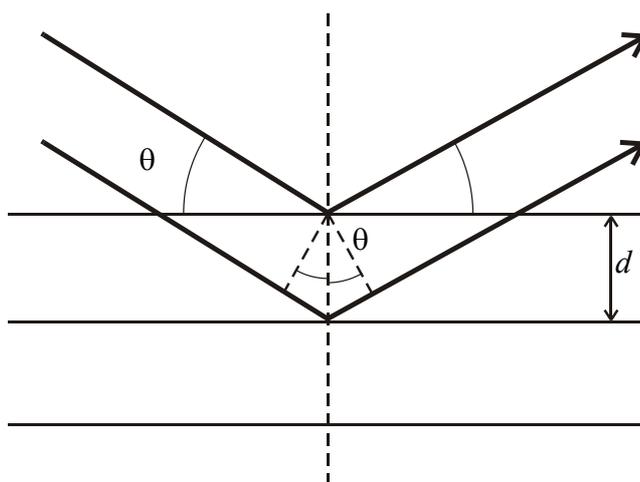


Рис. 5.5. Дифракция света на холестерической структуре

Видимая окраска зависит также от угла до поверхности холестерика. Свет, отраженный по нормали к поверхности ($\theta = \pi/2$), имеет максимальную длину отраженной волны. При уменьшении угла θ длина волны отраженного света уменьшается. Поэтому если при наблюдении холестерической пленки в перпендикулярном направлении она имеет, например, красный цвет, то под острым углом она может стать зеленой.

Благодаря интересным физическим эффектам холестерики имеют важные практические применения, связанные преимущественно с измерением температуры: в термографии и медицинской диагностике, неразрушающем контроле изделий, как регистраторы инфракрасного и сверхвысокочастотного излучения.

Связь между длиной волны селективного отражения в вакууме λ_0 и шагом спирали P_0 дает возможность экспериментально находить шаг холестерической спирали: $P_0 = \lambda_0 / \bar{n}$, где \bar{n} – средний показатель преломления холестерика. В реальных холестериках он имеет значение $\bar{n} = 1,3 \div 1,5$.

Селективное отражение света – довольно сложное явление, и модель Вульфа – Брегга описывает его лишь приближенно. Формула Вульфа – Брегга не описывает такие особенности селективного отражения:

а) при фиксированном угле θ дифракция света происходит не при строго фиксированной длине волны λ , как это вытекает из уравнения (5.2), а в некотором интервале селективного отражения $\Delta\lambda$;

б) отраженный свет является поляризованным по кругу с поляризацией, которая имеет тот же знак, что и холестерическая спираль;

в) при нормальном падении света ($\theta = \pi/2$) экспериментально наблюдается селективное отражение лишь первого порядка ($k = 1$). Оказывается, что отражение высших порядков при нормальном падении света запрещено правилами отбора, которые являются следствием проявления законов сохранения энергии и импульса в процессах рассеяния света на этой структуре;

г) при наклонном падении света наблюдаются и высшие порядки дифракции, а поляризация становится эллиптической.

Такие свойства селективного отражения нашли объяснение в электромагнитной теории распространения света через периодическую структуру холестерика. Объяснены также аномальная дисперсия оптической активности холестерика в области селективного отражения света и изменение ее знака. Сложные численные расчеты дают результаты, которые объясняют все экспериментальные факты. Однако

их можно понять, рассматривая механизм распространения света через спиральную структуру холестерика.

Распространение света в холестериках

Для понимания оптических свойств холестериков рассмотрим механизм взаимодействия света с веществом. При падении света на вещество вектор E падающей волны взаимодействует с электронами молекул, создавая переменные диполи (осцилляторы), которые излучают вторичные волны. Вторичные волны, накладываясь на падающую волну, образуют результирующую волну, которая распространяется в среде с фазовой скоростью v , меньшей скорости света в вакууме c . Фазовая скорость v будет тем больше отличаться от c , чем сильнее вынужденные колебания диполей, то есть, чем сильнее взаимодействует падающая волна с веществом. Если на вещество падает поляризованный свет, то поляризация результирующей волны не будет отличаться от поляризации падающего света. Это касается распространения света в изотропных средах. В анизотропных средах эти процессы несколько сложнее.

При нормальном падении плоскополяризованного света на планарный слой холестерика он распространяется вдоль оптической оси холестерика. Пусть на входе в кристалл вектор E световой волны будет параллельным директору L холестерического слоя. Если осциллятор, который излучает вторичные волны, направлен вдоль длинной оси молекулы, тогда и поле E вторичной волны будет иметь такое же направление. Вторичная волна, накладываясь на падающую, образует волну, которая распространяется в среде с фазовой скоростью v .

Рассмотрим сначала случай, когда свет падает на холестерик с большим шагом спирали, то есть когда $P \gg \lambda$. В этом случае угол поворота директора при перемещении вдоль оси на расстояние порядка длины световой волны небольшой и вектор E результирующей волны в каждой холестерической плоскости будет иметь направление, параллельное директору. Это случай, когда реализуется волноводный

режим Могена, и тогда в плоскополяризованном свете, который проходит через холестерик, плоскость поляризации будет поворачиваться вместе с поворотом директора холестерической спирали. Этот случай в литературе иногда называют режимом «увлечения поляризации волны».

Условие $P \gg \lambda$ выполняется в холестериках с шагом спирали $P = 10 \div 50$ мкм, который значительно больше длины волны видимого света λ . Такими холестериками могут быть холестерико-нематические смеси. Этот режим положен в основу конструкции нематической твист-ячейки, в которой директор нематика закручен на четверть витка спирали. В твист-ячейке направления поляризации обыкновенного и необыкновенного лучей испытывают поворот на 90° вместе с поворотом директора нематика при распространении вдоль оси кручения, в то время как разность фаз этих двух лучей остается той же, что и в незакрученном нематике. С двумя поляроидами твист-ячейка может служить световым затвором, который управляется электрическим полем. Твист-ячейки успешно используют также в технологии изготовления дисплеев.

Важным является случай, когда шаг спирали имеет порядок длины волны падающего света, то есть $P \approx \lambda$. Пусть на холестерическую структуру нормально падает плоскополяризованный свет и распространяется вдоль оси холестерической спирали. Плоскополяризованную волну в холестерике можно представить как сумму двух поляризованных по кругу волн с противоположными знаками поляризации (собственные волны в холестериках). В электромагнитной волне с круговой поляризацией конец вектора \mathbf{E} в пространстве описывает спираль. Круговая поляризация может быть правой или левой. В оптике принято считать правой круговой поляризацией такую, в которой вектор \mathbf{E} поворачивается по часовой стрелке, если смотреть навстречу лучу (к источнику). Конец вектора \mathbf{E} при этой поляризации описывает правую спираль. Если вектор \mathbf{E} поворачивается против часовой стрелки, круговая поляризация левая, и конец этого вектора опишет левую спираль.

Свет разной круговой поляризации по-разному взаимодействует с холестериком в зависимости от знака холестерической спирали. Спираль, которую описывает директор L в холестерике, идентичная спирали, которую описывает вектор E в поляризованной по кругу волны того же знака. Если длина световой волны совпадает с шагом холестерической спирали, а знак круговой поляризации света – со знаком холестерической спирали, то такой свет сильно взаимодействует с холестериком и испытывает дифракционного отражения. Это режим отражения за Вульфом – Бреггом. Свет противоположной круговой поляризации с холестериком практически не взаимодействует и проходит через него без ослабления (рис. 5.6). Следовательно, селективно отраженный свет с длиной волны, которая равняется шагу спирали, будет иметь такую круговую поляризацию, которая совпадает за знаком со спиралью холестерика, то есть при отражении света от холестерического слоя знак круговой поляризации не меняется.

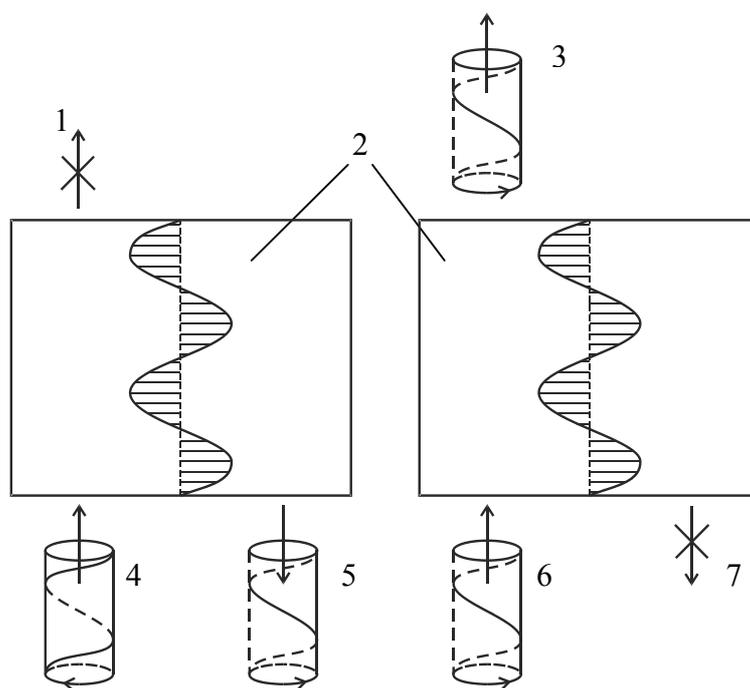


Рис. 5.6. Отражение и прохождение поляризованного по кругу света через плоскую холестерическую текстуру для случая правой спирали (1 – правополяризованная волна не проходит; 2 – правый холестерик; 3 – левополяризованная волна проходит; 4 – правополяризованная падающая волна; 5 – правополяризованная отраженная волна; 6 – левополяризованная падающая волна; 7 – левополяризованная волна не отражается)

Если плоскую текстуру холестерика осветить нормально естественным (неполяризованным) светом, то отраженный луч станет поляризованным по кругу со знаком, который совпадает по знаку с холестерической спиралью, и будет иметь интенсивность в два раза меньшую интенсивности падающего луча. Вторая половина интенсивности света пройдет через холестерик и на выходе тоже будет поляризованной по кругу, но со знаком, противоположным к знаку холестерической спирали. Поэтому холестерик с плоской текстурой можно использовать для получения поляризованного по кругу света.

За механизм распространения света в спиральной структуре холестерика можно понять необычное поведение оптической активности в области селективного отражения света. При нормальном падении плоскополяризованного света на плоскую текстуру холестерика наблюдается очень большое удельное вращение плоскости поляризации света, как правило $10^4 \div 10^5$ град/мм. В области селективного отражения дисперсия оптической активности аномальная, и по разные стороны от этой области знаки вращения противоположные. Объяснить оптическую активность холестерика асимметрией молекул невозможно – она была бы слишком малой. Большая оптическая активность является следствием спиральной структуры холестерика. Оптическая активность холестерика объясняется различием фазовых скоростей световых волн разного знака круговой поляризации. Это различие зависит от длины волны и для определенных длин может быть довольно большим вследствие разного взаимодействия волн противоположного знака с холестерической спиралью. Если знак поляризованного по кругу света совпадает со знаком холестерической спирали, то взаимодействие света с холестериком сильное, и он распространяется с меньшей фазовой скоростью («медленная» волна). Свет противоположной поляризации к знаку холестерической спирали слабо взаимодействует с холестериком и имеет большую фазовую скорость («быстрая» волна). Соотношение фазовых скоростей этих двух волн зависит от длины световой волны.

Для объяснения механизма вращения плоскости поляризации света холестериком можно воспользоваться моделью Френеля. Плоскополяризованный луч с напряженностью электрического поля E на входной поверхности холестерика представим как суперпозицию двух поляризованных по кругу волн из правой и левой поляризациями: $E = E_1 + E_2$. Эти волны имеют одинаковые амплитуды ($|E_1| = |E_2|$) и частоты, но распространяются с разными фазовыми скоростями, которым соответствуют разные показатели преломления – n_n и n_l . Вследствие разных скоростей распространения один из векторов в своем вращении будет отставать от второго, и на выходной поверхности холестерика результирующий вектор E' плоскополяризованной волны окажется повернутым относительно вектора E на угол φ (рис. 5.7).

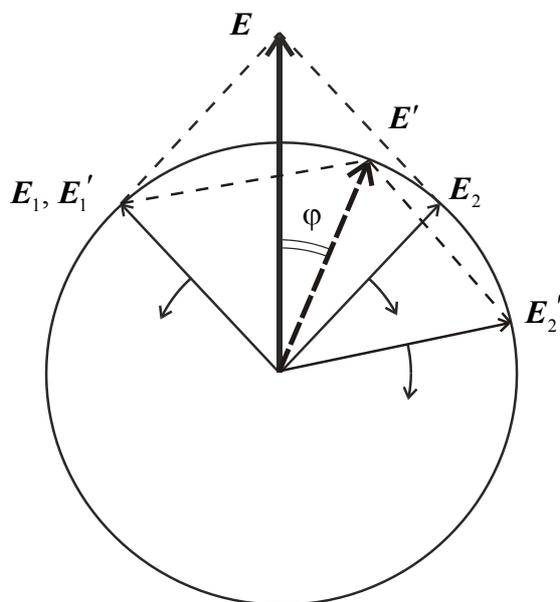


Рис. 5.7. Сложение амплитуд двух волн с круговыми поляризациями и разными фазовыми скоростями

Оптическую активность можно выразить через показатели преломления право- и левополяризованных по кругу волн за формулой:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_n - n_l) d,$$

где d – толщина образца.

Оптическая активность холестерика имеет аномально высокие значения вследствие большого различия фазовых скоростей волн раз-

ного знака круговой поляризации, то есть она неотделимо связана с круговым дихроизмом. Кроме того, оптическая активность зависит от λ и при $\lambda_i = P$ она меняет свой знак, превращаясь в точке инверсии в нуль. Может случиться, что для коротких длин волн оптическая активность будет положительной, а для длинных – негативной, или наоборот. Важно, что в области селективного отражения света существуют аномальная дисперсия оптической активности и точка инверсии. В обычных кристаллах подобные дисперсионные кривые наблюдаются вблизи полос поглощения.

Зависимость оптической активности от длины волны и изменение ее знака при λ_i объясняют также в терминах дифракционного подхода к оптическим явлениям в холестериках. В зависимости от длины волны относительно λ_i возбуждается или «медленная», или «быстрая» дифрагирующая волна, то есть с изменением λ меняется соотношения амплитуд этих двух волн. Это и приводит к зависимости величины и знака оптической активности от длины волны. Отсутствие оптической активности в точке инверсии можно объяснить так. Плоскополяризованную волну образуют две поляризованные по кругу волны с противоположными знаками. Однако на длине волны селективного отражения в холестерике распространяется лишь одна поляризованная по кругу волна, которая имеет знак противоположный знаку холестерической спирали. Поэтому при этой длине волны плоская волна образоваться не может и оптическая активность отсутствует.

5.4. Электрооптика холестериков

Основные виды электрооптических эффектов в холестериках

За некоторыми классификациями холестерики и нематики причисляют к одному классу жидких кристаллов. На молекулярном уровне они имеют одинаковую молекулярную упаковку, но в холестерике

директор от слоя к слою меняет свою ориентацию, образуя холестерическую спираль. Все специфические свойства холестериков, которые отличают их от нематиков, связаны со спиральной закрученностью холестериков. Доказано, что спонтанное закручивание молекул в холестериков вызывается очень слабыми межмолекулярными силами. Энергия закручивания холестерика на пять порядков меньше энергии спонтанной ориентационной упорядоченности нематика. Поэтому шаг спирали легко меняется или путем незначительных внешних воздействий (температура, поле), или введением в жидкий кристалл определенных примесей. Нематик можно легко закрутить или механическим способом (твист-структура), или путем введения у него оптически активных добавок (мезогенных или немезогенных). Холестерик, наоборот, может превратиться в нематик или в смеси двух холестериков с разными знаками спирали, или под действием внешнего поля (электрического, магнитного). Поэтому холестерик можно считать закрученным нематиком, а нематик – холестериком с бесконечным шагом спирали. Смеси холестериков, или нематиков с оптически активными добавками могут иметь практически любой шаг спирали. Это дало возможность создать холестерики с шагом спирали от долей микрометра до бесконечности.

Холестерики, как и нематики, характеризуются анизотропией всех физических параметров. Поскольку они отличаются от нематиков лишь спиральной закрученностью, то локальные анизотропии холестериков аналогичны анизотропиям нематиков. Будем пользоваться локальными диэлектрической анизотропией $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, оптической анизотропией $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, анизотропией электропроводности $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ и другими, где индексы \parallel и \perp означают направления, параллельные и перпендикулярные к директору L . Все холестерики, как и нематики, имеют положительные оптическую анизотропию и анизотропию электропроводности, то есть $n_{\parallel} > n_{\perp}$ и $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. Диэлектрическая анизотропия разных холестериков может быть как положительной, так и отрицательной ($\Delta\varepsilon > 0$ и $\Delta\varepsilon < 0$). В холестериков аналогичные с нематиками температурные зависимости анизотропий. Частот-

ная зависимость (дисперсия) ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} холестериков также аналогичная дисперсии этих параметров нематиков. При определенных частотах возможна инверсия знака $\Delta\epsilon$, что дало возможность использовать это свойство для улучшения быстродействия электрооптических эффектов в холестериках.

Механизм действия электрического поля на холестерик такой же как и на нематик: действие поля зависит от знака $\Delta\epsilon$ и исходной ориентации директора. Как и в нематика, электрическое поле может управлять оптической осью холестерика, меняя ее ориентацию. Это диэлектрический механизм переориентации. Если холестерик имеет заметную электропроводность, то переориентация происходит через электрические заряды и гидродинамические потоки. Это электрогидродинамический механизм переориентации. При переориентации, как и в нематика, существенно меняются оптические свойства холестерика, поэтому наблюдается большое количество электрооптических эффектов. Электрооптические эффекты в холестериках можно разделить на два основных вида:

1) чистополевые электрооптические эффекты, когда электрическое поле непосредственно действует на директор, вызывая коллективную переориентацию молекул (диэлектрический механизм);

2) электрогидродинамические эффекты, связанные с протеканием электрического тока.

Однако электрооптические эффекты в холестериках из-за закрученности структуры значительно более сложные, чем в нематиках. Если, например, в чистополевых эффектах нематиков структурные изменения в электрическом поле сводятся к простой переориентации директора, то изменение структуры холестерика связано с поворотами оси спирали и раскручиванием ее электрическим полем. Вследствие периодической структуры холестериков в них наблюдаются также и более тонкие электрооптические эффекты. Переориентация оси холестерической спирали является полной аналогией к переходам Фредерикса в нематиках, поскольку оптическая ось в холестерике совпадает с осью спирали. Переходы Фредерикса в холестерике не меняют шага

спирали, а лишь приводят к текстурным переходам, при которых меняются оптические свойства холестерика. Электрогидродинамические эффекты в холестериках тоже более сложные, чем в нематиках, и более разнообразные.

Детальной классификации электрооптических эффектов в холестериках не существует. Тип эффекта зависит от исходной текстуры холестерика, знака диэлектрической анизотропии, направления электрического поля относительно оси холестерической спирали и величины этого поля. Некоторые электрооптические эффекты в холестериках хорошо изучены. Это текстурные переходы при разных геометриях опыта, раскрутка спирали и некоторые типы электрогидродинамических эффектов, в т.ч. эффект динамического рассеяния света с «памятью».

Большинство электрооптических эффектов исследуют в электрооптических ячейках типа «сэндвич»: жидкий кристалл размещают между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинками с прозрачными электродами на внутренних поверхностях, расстояние между которыми фиксируется диэлектрическими прокладками. Это расстояние составляет 100÷200 мкм. Используют также электрооптические ячейки с электродами, которые создают электрическое поле, параллельное к плоскостям ячейки (поверхностная ячейка).

Электрооптические эффекты в холестериках, как и в нематиках, происходят в электрических полях, больших некоторого порогового значения. Пороговое поле обратно пропорционально начальному шагу спирали. Поэтому для получения доступных для экспериментов напряжений переориентации используют холестерико-нематические смеси с большим шагом спирали ($P \approx 10$ мкм). При этом знак диэлектрической анизотропии смеси определяет нематик (концентрация хиральных добавок мала). Если, например, в МББА или ПАА домешать хиральные молекулы, то получим холестерик с $\Delta\epsilon < 0$, а если в нематик с $\Delta\epsilon > 0$ – холестерик с $\Delta\epsilon > 0$. Для чистополевых электрооптических эффектов используют переменные электрические поля, чтобы сделать невозможными перенесение заряда и электрогидродинамиче-

ские неустойчивости. Такие поля могут поворачивать ось спирали, деформировать ее и даже раскрутить. Все чистополевые электрооптические эффекты имеют магнитные аналоги.

Текстурные переходы

Текстурные переходы в холестериках в электрических полях за физическим смыслом являются переходами Фредерикса. Они приводят к изменению оптических свойств, поэтому являются электрооптическими эффектами. Под действием электрического поля с изменением ориентации директора меняется лишь текстура холестерика без изменения шага спирали.

В плоской текстуре директор L ориентирован параллельно к плоскости ячейки, а ось спирали перпендикулярна к этой плоскости (рис. 5.8, *а*). Текстура является прозрачной, оптически активной и способной селективно отражать свет.

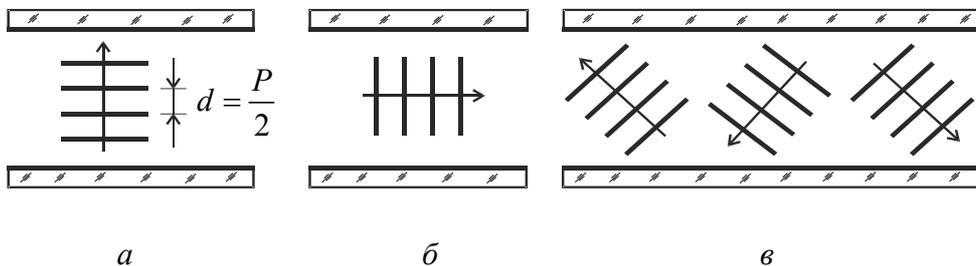


Рис. 5.8. Модельное изображение наиболее типичных текстур холестериков (*а* – планарная; *б* – текстура «отпечатков пальцев»; *в* – конфокальная.

Параллельными линиями показаны холестерические плоскости, стрелками – оси холестерических спиралей h)

В текстуре «отпечатков пальцев» директор L ориентирован перпендикулярно к плоскости ячейки (на линии прикосновения спирали с плоскостью), а ось спирали параллельна этой плоскости, но произвольно ориентированная по азимуту (рис. 5.8, *б*). Спирали как будто положены на поверхность, и их рассматривают сбоку со стороны электродов. Вид этой текстуры в поляризованном свете показан на рис. 5.1, *з*.

Конфокальная текстура отличается от текстуры «отпечатков пальцев» произвольной ориентацией осей спирали относительно плоскости ячейки (рис. 5.8, *в*). Это наименее упорядоченная текстура, которая сильно рассеивает свет на неоднородностях с резким изменением показателя преломления. Она имеет вид, показанный на рис. 5.1, *а*.

Текстурные переходы происходят по чистополевым механизмам, если условия эксперимента исключают действие электрического тока на директор. Для этого в экспериментах используют довольно чистые холестерики, а исследования проводят на переменном токе высокой частоты. Тогда решающую роль в протекании текстурных переходов играет диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$. В электрическом поле переориентация холестерика происходит в состояние с минимальной свободной энергией. Если холестерик имеет положительную диэлектрическую анизотропию ($\Delta\epsilon > 0$), директор ориентируется параллельно полю, а ось спирали – перпендикулярно (директор лежит в холестерической плоскости). Если $\Delta\epsilon < 0$, то ось спирали ориентируется параллельно полю. Поэтому характер текстурных преобразований зависит от типа исходной текстуры, знака диэлектрической анизотропии и направления электрического поля относительно плоскости ячейки.

Существуют несколько возможных конфигураций экспериментов для наблюдения текстурных переходов в холестериках (эти переходы исследуют, обычно, в поляризованном свете):

1. Планарная текстура холестерика с $\Delta\epsilon < 0$ в электрооптической ячейке типа «сэндвич». Электрическое поле приложено параллельно оси спирали. Направление директора L во всех точках перпендикулярно полю. Наиболее равновесная конфигурация.

2. Планарная текстура холестерика с $\Delta\epsilon > 0$ в электрооптической ячейке типа «сэндвич». Электрическое поле приложено параллельно оси спирали. Эта конфигурация обеспечивает поворот оси спирали на 90° и образование текстуры «отпечатков пальцев». Однако при некотором пороговом поле, которое значительно меньше порога текстурного перехода, возникает двумерная пространственно-периодическая деформация, которая оптически проявляется в поляризованном свете

в виде квадратной сетки (рис. 5.9). Сторона сетки $a = \sqrt{P_0 \cdot d}$. Образование такой деформации теоретически объяснил В. Хельфрих, поэтому ее называют деформацией Хельфриха. Эта неустойчивость является сугубо диэлектрической. Деформация возникает при пороговом поле независимо в двух взаимно перпендикулярных направлениях, поэтому образовывается сетка. Такая волнообразная деформация с образованием сетки наблюдается и в смектиках *A*. Причиной двумерных деформаций является тенденция к сохранению неизменными между-плоскостных расстояний (в смектике) или величины полушага спирали (в холестерике).

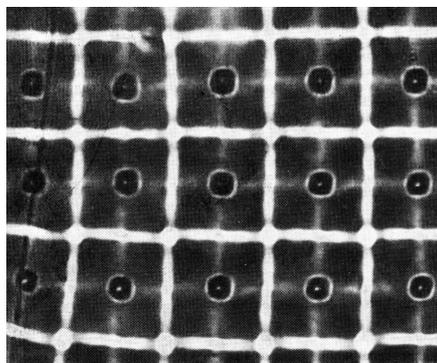


Рис. 5.9. Диэлектрическая неустойчивость в холестерике в виде квадратной сетки

Волнообразная картина распределения директора по двум взаимно перпендикулярным направлениям энергетически наиболее выгодна при неизменном расстоянии между электродами. При напряженностях поля выше второго порога картина снова меняется. Происходит локальный поворот оси спирали на 90° сначала в местах максимальной деформации директора, а потом и по всему объему с образованием текстуры «отпечатков пальцев». Последовательность структурных преобразований для этого случая показано на рис. 5.10.

3. Планарная текстура холестерика с $\Delta\epsilon < 0$ в электрооптической ячейке поверхностного типа. Электрическое поле приложено перпендикулярно к оси спирали. При больших напряжениях происходит поворот оси спирали на 90° и образовывается текстура «отпечатков

пальцев». Этому текстурному переходу при меньших напряжениях может предшествовать образование одномерной периодической деформации, которая фиксируется оптически.

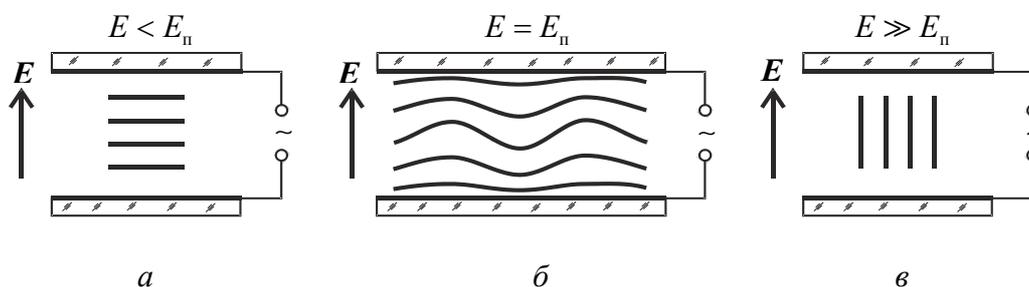


Рис. 5.10. Последовательность стадий структурных преобразований в планарном слое холестерика с $\Delta\varepsilon > 0$ (а – планарная текстура; б – волнообразная деформация холестерических плоскостей; в – текстура «отпечатков пальцев»)

4. Планарная текстура холестерика с $\Delta\varepsilon > 0$ в электрооптической ячейке поверхностного типа. Электрическое поле приложено перпендикулярно к оси спирали. Конфигурация равновесная при малых полях. В сильных полях возможно раскручивание спирали.

5. Конфокальная текстура (также текстура «отпечатков пальцев») холестерика с $\Delta\varepsilon < 0$ в электрооптической ячейке типа «сэндвич». Электрическое поле приложено перпендикулярно к поверхностям ячейки. Используется высокочастотное электрическое поле (~ 1 кГц). Происходит переход от рассеивающей свет конфокальной текстуры к прозрачной планарной (рис. 5.11). Этот эффект используют для стирания рассеивающего состояния в эффекте динамического рассеяния с «памятью». Время стирания составляет несколько секунд.

6. Конфокальная текстура холестерика с $\Delta\varepsilon > 0$ в электрооптической ячейке типа «сэндвич». Электрическое поле приложено перпендикулярно к поверхностям ячейки. Ось поворачивается параллельно к поверхностям ячейки, и образовывается текстура «отпечатков пальцев».

7. Конфокальная текстура (также текстура «отпечатков пальцев») холестерика с $\Delta\varepsilon < 0$ в электрооптической ячейке поверхностного типа. Электрическое поле приложено параллельно к поверхностям ячейки.

ке. Происходит переориентация оси холестерической спирали параллельно к полю. В поляризационный микроскоп наблюдается система прямых светлых и темных полос с расстоянием между соответствующими полосами $P_0/2$.

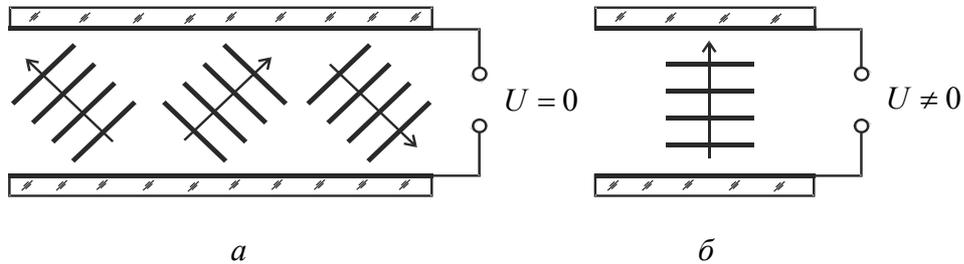


Рис. 5.11. Тектурный переход в холестерике с $\Delta\epsilon < 0$
(а – конфокальная текстура; б – планарная текстура)

8. Конфокальная текстура холестерика с $\Delta\epsilon > 0$ в электрооптической ячейке поверхностного типа. Электрическое поле приложено параллельно к поверхностям ячейки. Происходит переход от рассеивающей конфокальной текстуры к прозрачной планарной.

Раскручивание холестерической спирали

Если электрическое поле приложить перпендикулярно к оси спирали холестерика с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$), то можно осуществить холестерико-нематический переход, раскрутив электрическим полем холестерическую спираль. Процесс раскручивания спирали происходит так: силы действия внешнего поля на директор будут стараться повернуть длинные оси молекул в направлении поля, конкурируя с силами межмолекулярного взаимодействия, которые привели к спиральной закрученности. В областях *A* холестерической спирали директор ориентирован по полю, поэтому находится в равновесном состоянии (рис. 5.12). В областях *B* директор направлен под углом к направлению поля, поэтому старается повернуться вдоль поля. Равномерный поворот директора вдоль оси спирали нарушается, поскольку все больше молекул переориентируется в

направлении поля. В результате шаг винта P увеличивается с ростом поля. В областях B при некоторых напряжениях возникают 180-градусные стенки с высокой упругой энергией кручения, что энергетически невыгодно. Поэтому с увеличением напряжения области A расширяются за счет уменьшения количества стенок.

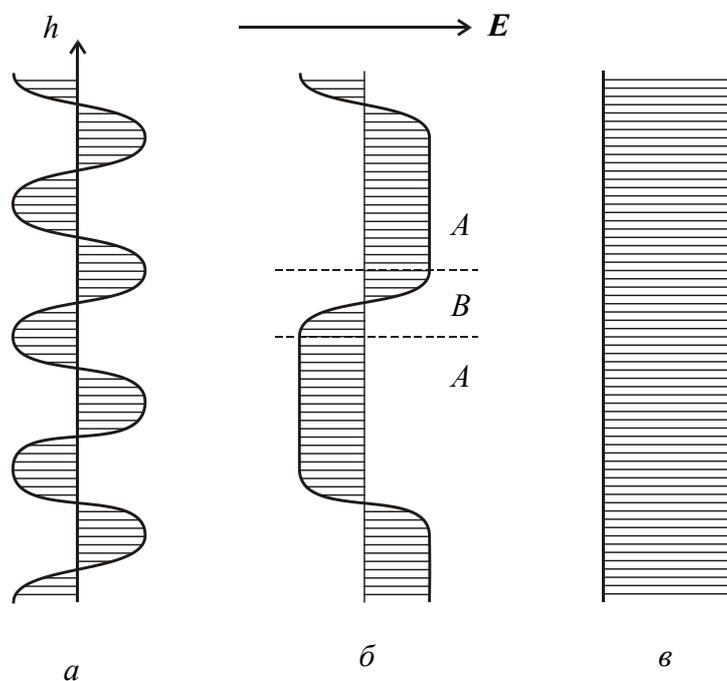


Рис. 5.12. Раскручивание холестерической спирали электрическим полем (а – поле отсутствует; б – начальный этап раскручивания спирали; в – раскрученная спираль (нематик). Пунктиром выделена переходная область B с повышенной упругой энергией кручения)

При некотором критическом значении поля, когда силы взаимодействия директора с полем превысят силы межмолекулярного взаимодействия, наступит переориентация директора вдоль поля по всему объему, спираль полностью раскрутится и образуется ориентированная нематическая структура. Произойдет холестерико-нематический переход. В низких полях шаг спирали очень слабо меняется. Самые большие изменения наступают при приближении к критическому полю (рис. 5.13), которое вычисляется за формулой:

$$E_{\text{кр}} = \frac{\pi}{P_0} \sqrt{\frac{K_{22}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}, \quad (5.3)$$

где P_0 – равновесный шаг спирали.

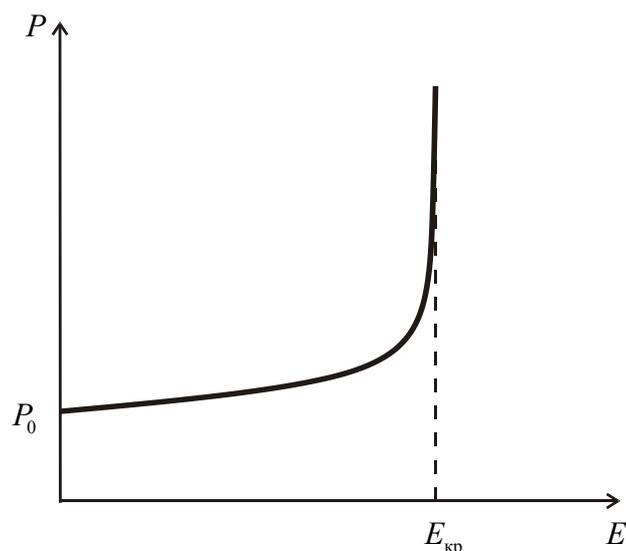


Рис. 5.13. Зависимость шага спирали от напряженности электрического поля в холестерико-нематическом переходе

Выведенная теоретически формула (5.3) подтверждена экспериментально, что дает возможность в экспериментах из раскручивания спирали находить коэффициент упругости Франка K_{22} . Можно считать, что при $E_{кр}$ происходит фазовый переход второго рода.

Для раскручивания спирали в электрическом поле используют электрооптическую ячейку типа «сэндвич» с исходной текстурой «отпечатков пальцев» холестерика с $\Delta\epsilon > 0$. Если в такой ячейке создать планарную текстуру холестерика, то холестерико-нематическому переходу будет предшествовать текстурный переход: при низких напряжениях возникает квадратная сетка, а потом происходит переход в текстуру «отпечатков пальцев». Холестерико-нематический переход можно осуществить в электрооптической ячейке поверхностного типа при исходной планарной текстуре холестерика с $\Delta\epsilon > 0$. При такой конфигурации опыта открывается возможность управлять цветом холестерика изменением электрического поля. В процессе раскручивания спирали увеличивается длина волны максимума селективного отражения света от планарной текстуры холестерика согласно условию Вульфа – Брегга: $\lambda_m = P \cdot \bar{n}$.

Время полного раскручивания спирали и время релаксации после отключения поля зависят от P_0 , K_{22} и коэффициента вязкости γ_1 . Формулы для этих времен совпадают с формулами для времен включения и выключения S - и B -эффектов в нематиках (формулы (3.4) и (3.5)), лишь вместо толщины образца в этих формулах надо брать равновесный шаг спирали. Для холестериков с малым шагом спирали эти времена существенно меньше, чем в нематиков. При полном раскручивании спирали экспериментально получены такие времена: $\tau_{\text{вк}} = 40$ мкс и $\tau_{\text{вык}} = 60$ мкс.

Раскручивание холестерической спирали происходит совершенно аналогично при действии магнитного поля. Магнитное поле \mathbf{H} прикладывается перпендикулярно к оси спирали холестерика с положительной анизотропией магнитной восприимчивости ($\Delta\chi > 0$).

Электрогидродинамические неустойчивости в холестериках

В электрическом поле структурные преобразования усложняются электропроводностью холестериков. Вследствие анизотропии электропроводности в холестерике могут появиться объемные заряды, которые создают локальные электрические поля и гидродинамические потоки, что приведет к возникновению стабилизирующих и дестабилизирующих моментов. Поэтому в холестериках можно ожидать наблюдения неустойчивостей Карра – Хельфриха, но в нечто осложненном варианте, поскольку наряду с деформацией продольного изгиба существенную роль в этих процессах играет деформация кручения.

Планарная текстура холестерика с $\Delta\varepsilon < 0$ в электрооптической ячейке типа «сэндвич». Эта конфигурация в электрическом поле при отсутствии электрического тока является равновесной. Однако на низких частотах приложенного напряжения равновесие становится неустойчивым, и при некотором напряжении возникает пространственно-периодическая двумерная деформация, которая в поляризован-

ном свете оптически проявляется как квадратная сетка по виду, подобная сетке в холестерике с $\Delta\varepsilon > 0$ в высокочастотном электрическом поле (см. рис. 5.9). Хотя оптическая картина такая же, как и в диэлектрическом случае, физический механизм ее появления является другим. Неустойчивость холестерика с $\Delta\varepsilon < 0$ в низкочастотном режиме связана с протеканием ионного тока, который вызывает объемные заряды, гидродинамические потоки и аномальное ориентирование директора. Поэтому противодействующие вращающие моменты в этих режимах разные: диэлектрический дестабилизирующий и упругий стабилизирующий в диэлектрическом режиме и вызванный током дестабилизирующий и диэлектрический, а также упругий стабилизирующие в случае наличия проводимости.

Неустойчивость, связанная с появлением двумерной сетки, является пороговой. Пороговая напряженность зависит от частоты и имеет два разных режима (рис. 5.14, *а*), которые по аналогии с нематиками можно назвать режимом «проводимости» и «диэлектрическим» режимом. Эти режимы разделены критической частотой ν_k . В режиме «проводимости» пороговая напряженность $E_{\text{п}}$ имеет сложную зависимость от частоты, а в диэлектрическом – $E_{\text{п}} \sim \sqrt{\nu}$. В режиме проводимости сторона сетки $a \approx \sqrt{P_0 \cdot d}$, а в диэлектрическом эта зависимость значительно более сложная.

Планарная текстура холестерика с $\Delta\varepsilon > 0$ в электрооптической ячейке типа «сэндвич». При некотором пороговом поле низкой частоты в поляризованном свете возникает двумерная квадратная сетка. Неустойчивость аналогична предыдущему случаю, но зависимость пороговой напряженности $E_{\text{п}}$ от частоты значительно более слабая и имеет один режим (рис. 5.14, *б*). Это указывает на независимость протекания электрооптического эффекта от знака $\Delta\varepsilon$ и подчеркивает его электрогидродинамический механизм. Эти электрооптические эффекты не имеют магнитного аналога, так как необходимым условием их возникновения является прохождение электрического тока.

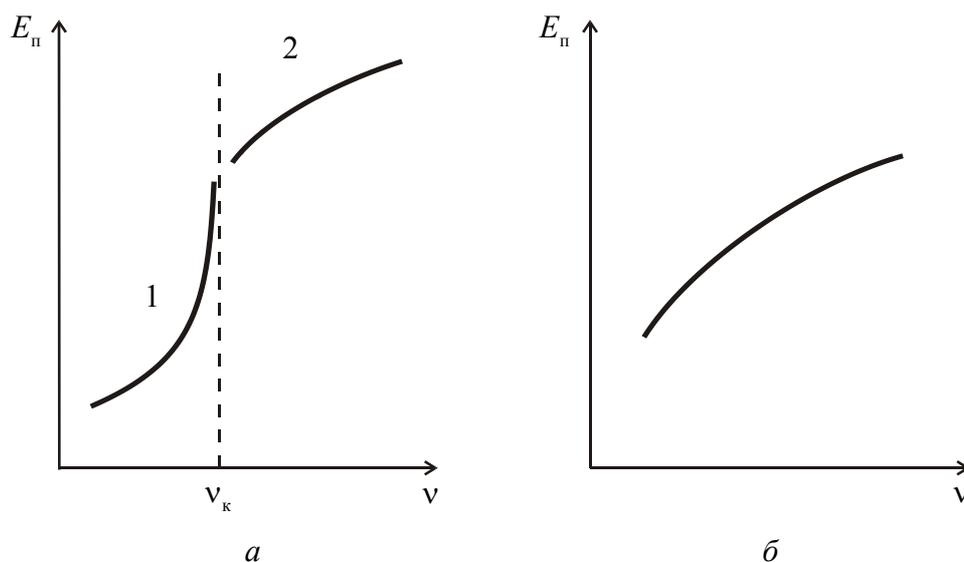


Рис. 5.14. Частотная зависимость пороговой напряженности электрического поля электрогидродинамической неустойчивости в холестерике (а – $\Delta\varepsilon < 0$: 1 – режим проводимости; 2 – диэлектрический режим; б – $\Delta\varepsilon > 0$)

Динамическое рассеяние с «памятью». Динамическое рассеяние с «памятью» наблюдается в холестериков с негативной диэлектрической анизотропией ($\Delta\varepsilon < 0$) в режиме протекания электрического тока. При увеличении напряжения картина квадратной сетки сменяется турбулентным движением холестерика, которое видно в микроскоп. Это движение сопровождается помутнением образца вследствие интенсивного рассеяния света аналогично к динамическому рассеянию в нематике. Однако, в отличие от нематика, после отключения поля помутнение в холестерике остается на протяжении часов и даже лет. Этот эффект назвали динамическим рассеянием с «памятью». Рассеяние происходит на турбулентных неоднородностях, в режиме памяти – на конфокальной текстуре, которая образовалась после релаксации холестерика из турбулентного состояния. Стирание состояния рассеяния осуществляется действием высокочастотного (~ 10 кГц) поля, которое переводит холестерик из мутной конфокальной текстуры в прозрачную планарную. Времена включения рассеяния и его стирание высокочастотным полем находятся в интервале от 100 мс до нескольких секунд. Хранение информации в этом эффекте происходит

без затрат энергии, которая нужна только для записи и стирания информации. Эффект динамического рассеяния с «памятью» применяют в системах отображения и хранения информации.

5.5. Голубая фаза

Голубая фаза является отдельной термодинамически стабильной фазой, которая существенно отличается от хорошо изученных классических жидкокристаллических фаз: нематической, холестерической и смектической.

Голубая фаза – разновидность жидких кристаллов, которая образовывается хиральными молекулами и существует в очень узком интервале температур (порядка 1 °С) между холестерической фазой с малым шагом спирали и изотропной жидкостью.

При достаточном увеличении видно, что она имеет пластинчатую текстуру голубого цвета. Ее лучше наблюдать при переходе изотропного расплава в холестерическую мезофазу, то есть при охлаждении мезогена.

История исследования голубой фазы началась практически со времени открытия жидких кристаллов. Однако продолжительное время она не привлекала к себе особого внимания через очень узкий температурный интервал существования и оптически изотропную природу, которая является непривычной для жидких кристаллов. Иногда даже факт ее существования ставили под сомнение. Считали, что голубая фаза является кубической упаковкой кусков холестерической спирали. Продолжительное время исследования велись лишь с целью раскрытия физической сути голубой фазы. В 80-е годы XX ст. произошел перелом в отношении к ее исследованиям. Ныне уже установлена природа голубой фазы. Ее рассматривают как новейший жидкокристаллический материал для усовершенствования дисплеев. Использование голубой фазы в технологии жидкокристаллических дисплеев – одно из перспективных направлений работы по улучшению времени

отклика жидких кристаллов. Скорость отклика голубой фазы более чем на порядок превышает аналогичный показатель обычных жидких кристаллов.

Свойства голубой фазы существенно отличаются от свойств изотропной жидкости и холестерических жидких кристаллов. Голубая фаза является оптически изотропной, то есть в ней отсутствует двойное лучепреломление (при отсутствии электрического поля). Изотропный показатель преломления n голубой фазы такой же, как и в изотропной жидкости. Изотропия не является характерным признаком жидких кристаллов. Голубая фаза имеет большую оптическую активность, которая зависит от длины волны света. При некотором значении λ происходит изменение знака оптической активности (точка инверсии). Для голубой фазы характерным является селективное отражение света в ультрафиолетовой или видимой области спектра, поэтому эта фаза имеет голубую окраску. Селективное отражение в голубой фазе очень подобно селективному отражению в холестерике: при нормальном падении белого света селективного отражения испытывает лишь свет одной длины волны и определенной круговой поляризации. Свет противоположной круговой поляризации селективного отражения не испытывает. В отличие от холестериков в голубой фазе существует не одна, а две области селективного отражения.

Выявлено три модификации голубой фазы (полиморфизм), которые называют ГФ1, ГФ2 и ГФ3 в порядке роста температуры. Все три фазы существуют в очень узком интервале температур (менее 1°C). В пределах этого узкого интервала Δt происходят фазовые переходы между термодинамически стабильными фазами ГФ1, ГФ2 и ГФ3. При фазовых переходах обнаружены незначительные скачки энтальпии и плотности, поэтому эти переходы считают чрезвычайно слабыми фазовыми переходами первого рода.

Голубой фазе присуща пространственная периодичность с периодом, как и в холестериков, порядка длины волны видимого света, но, в отличие от холестериков, где она одномерная, голубая фаза имеет трехмерную периодичность. Отсутствие в голубой фазе двойного лу-

чепреломления связано с наличием в ней кубической решетки: ГФ1, ГФ2 и ГФ3 имеют, соответственно, объемно-центрированную кубическую, простую кубическую и изотропную симметрию. В ГФ1 и ГФ2 период кубической решетки – несколько сот нанометров, поэтому в них наблюдается дифракция Вульфа – Брегга – в большинстве мезогенов голубого оттенка. Трансляционная упорядоченность голубой фазы предопределяет резкое (на несколько порядков) повышение ее вязкости. Имеются сведения, что в области существования голубой фазы подвижность носителей заряда минимальна.

Период кубической кристаллической решетки имеет величину порядка длины волны видимого света. Это означает, что элементарной ячейкой такого кристалла является довольно большой по сравнению с атомными размерами куб, который, по оценкам, содержит приблизительно 10^7 молекул. Наиболее сложно исследователям было понять, каким образом эти молекулы ориентированы в кристаллической решетке. Экспериментально и теоретически было установлено, что строительными блоками, которые образуют трехмерную структуру с кубической симметрией, являются цилиндры двойной закрутки. Закручивание в структуре – характерное свойство хиральных молекул. Оказывается, для некоторых холестериков при определенных условиях двойная закрутка энергетически более выгодная, чем одномерная, как в обычных холестериках. При двойной закрутке хиральным молекулам локально энергетически выгоднее поворачиваться по спирали при перемещении не вдоль одного направления, перпендикулярного директору L (оптической оси в холестерике), а при перемещении вдоль всех направлений, перпендикулярных к директору. Такая двойная закрутка приводит к образованию структур цилиндрической симметрии, которые являются более устойчивыми, чем одномерная спираль холестерической фазы. Однако двойная закрутка не может распространяться на все пространство. Минимуму энергии соответствует ситуация, когда двойная закрутка плавно исчезает в меру отдаления от оси цилиндра. Конфигурация директора становится более близкой к закручиванию в одномерной холестерической фазе. В пре-

делах каждого цилиндра молекулы радиально закручены на 90° . В центре цилиндра директор параллельный к его оси, а на его поверхности повернут на 45° , то есть от одной поверхности цилиндра к противоположной директор закручен от -45° до $+45^\circ$. Это соответствует четверти шага спирали. Шаг спирали в голубой фазе близкий к шагу спирали обычной холестерической фазы. Диаметр цилиндра двойной закрутки имеет характерную величину 100 нм, что примерно соответствует 200 закрученным молекулам.

Объемно-центрированная кубическая симметрия в ГФ1 и простая кубическая решетка в ГФ2 создаются цилиндрами двойной закрутки, которые заполняют все пространство. Однако цилиндры не могут заполнить пространство непрерывно, поэтому компромиссным вариантом являются плавные переходы между цилиндрами с образованием линейных дефектов (дисклинаций). Дисклинация формируется так, будто три двойко закрученных цилиндра ортогонально сближаются один с другим. Образовывается сетка дисклинаций с кубической симметрией: объемно-центрированной в ГФ1 и простой в ГФ2. Период этой структуры имеет величину порядка шага холестерической спирали. На рис. 5.15 схематически изображена структура ГФ2. Структура ГФ3 еще не изучена, но существуют предположения, что эта фаза имеет аморфную структуру двойко закрученных цилиндров, то есть является расплавленной решеткой дисклинаций. Образование голубой фазы – это уникальный в природе случай, когда реализуется термодинамически стабильная структура дефектов.

В образованной периодической кубической структуре с периодом порядка длины волны ультрафиолетового света наблюдается дифракция Вульфа – Брегга, но, в отличие от обычных холестериков, в голубой фазе существует несколько максимумов отражения. Некоторые из них находятся в области голубого света, который и определяет название фазы. Постоянную решетки можно менять, варьируя концентрацию хиральных примесей или температуру. С повышением температуры кубическая элементарная ячейка голубой фазы сжимается, в отличие от обычных кристаллов, где она расширяется. Такая температурная зависимость характерна для решетки дефектов.

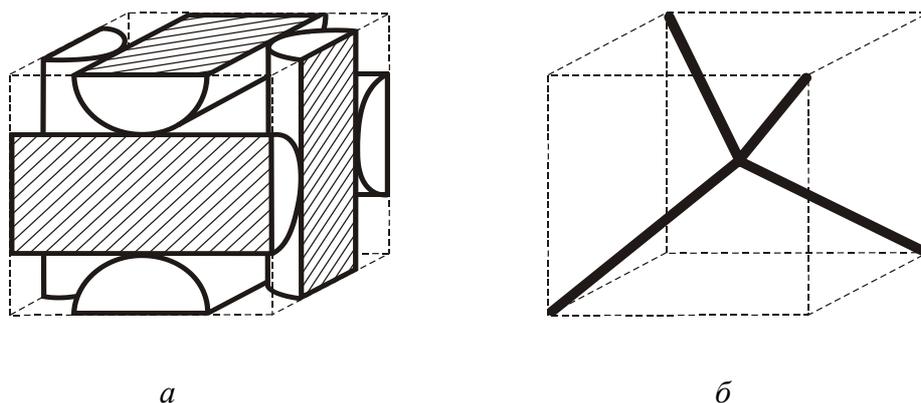


Рис. 5.15. Схематическое изображение кристаллической структуры ГФ2 (а – расположение цилиндров двойной закрутки, б – расположение линий дисклинаций)

Узкий температурный интервал существования голубой фазы очень усложняет ее исследование и использование, однако найдены технологии расширения этого интервала. Одним из перспективных способов увеличения интервала существования этой фазы является создание полимерно-стабилизированных голубых фаз, которые формируются путем полимеризации соответствующих хиральных мономеров. При полимеризации сохраняется структура голубой фазы, однако теряется ее динамика. Но оказалось, что достаточно стабилизировать лишь структуру дислокаций и голубая фаза будет стабилизированной с сохранением ее динамики. Для этого нужно сформировать небольшое количество полимера в голубой фазе (7÷8%). Полимер сосредоточивается лишь возле дисклинаций, поэтому динамика молекул не теряется. В полимерно-стабилизированных голубых фазах удалось увеличить температурный интервал их существования до 60 °С, сохранив динамику молекул и увеличив при этом быстродействие электрооптического отклика.

Электрооптические эффекты в голубых фазах имеют свою специфику. При отсутствии электрического поля голубая фаза изотропная, поэтому оптическая индикатриса в ней является идеальной сферой. Однако электрическое поле создает оптическую анизотропию, то есть голубой фазе присуще индуцированное электрическим полем двойное лучепреломление. В электрическом поле оптическая инди-

катриса приобретает форму эллипсоида вращения: эллипсоид вытягивается в направлении электрического поля, если диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла положительная ($\Delta\epsilon > 0$), и сплющивается в направлении электрического поля в случае негативной диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon < 0$). Появляется возможность переключения между оптической изотропией и оптической анизотропией путем приложения электрического поля, то есть реализации в голубой фазе изотропно-анизотропного перехода. При незначительных электрических полях двойное лучепреломление пропорционально квадрату электрического поля. Следовательно, в голубой фазе реализуется электрооптический эффект другой природы, чем в обычных жидких кристаллах: оптическая ось индуцируется электрическим полем, а не поворачивается в нем. Индуцированное двойное лучепреломление присуще и полимерно-стабилизированной голубой фазе, в которой этот эффект возникает за счет быстрой переориентации молекул.

Изотропно-анизотропный переход в голубой фазе может эффективно использоваться в технологии изготовления плоских экранов. Полимерно-стабилизированные голубые фазы являются перспективным материалом для жидкокристаллических дисплеев благодаря отсутствию проблем с ориентацией, широкому температурному интервалу, незначительному периоду переключения. Самой большой из нерешенных проблем для полимерно-стабилизированных фаз является высокие управляющие напряжения: при расстоянии между электродами порядка 10 мкм необходимо прикладывать напряжение у десятки вольт. Эту проблему можно преодолеть усовершенствованием, как технологий получения жидкокристаллических материалов, так и конструкции дисплеев.

Использование изотропно-анизотропного перехода в цветных дисплеях дает возможность реализовать дисплей без цветных фильтров с базовыми цветами, которые потребляют 70% энергии, что приведет к значительному энергосбережению. После устранения цветных фильтров увеличится разрешающая способность за счет увеличения (втрое) количества пикселей на единицу площади. Использование го-

любой фазы в технологии плоских экранов может увеличить их быстродействие по сравнению с нематиками, поэтому она является перспективным жидкокристаллическим материалом для дисплеев.

5.6. Практическое применение холестерических жидких кристаллов

Жидкокристаллическая термография

Холестерические жидкие кристаллы не уступают нематическим как по богатству интересных физических эффектов, так и по важности практических применений. Холестерики отличаются от нематиков лишь спиральной закрученностью структуры, которая определяет их уникальные оптические свойства. Холестерики, как и нематики, чрезвычайно чувствительны к внешним воздействиям (температуры, электрического и магнитного полей, разных видов излучения, механического действия, паров химических соединений и др.). Внешними воздействиями можно менять свойства холестерика, причем эти изменения фиксируются визуально. По изменению оптических свойств холестерика можно регистрировать температуру, механический сдвиг, электрическое и магнитное поля, наличие вредных газов в атмосфере и др. Кроме того, электрооптические эффекты в холестериках на нестероидной основе используют в технологиях изготовления жидкокристаллических дисплеев. Собственно твист-структуру (закрученный нематик) тоже можно рассматривать как холестерик с очень большим шагом спирали.

Большой резонанс среди потребителей жидкокристаллической продукции вызвало специфическое применение свойства холестериков изменять свой цвет под влиянием температуры, когда в США изготовили ювелирные изделия со сменной окраской камня и разрекламировали их как «перстни настроения». Аналогичные ювелирные изделия создали специалисты Душанбинского ювелирного завода. Ка-

мень на перстне, изготовленном ими, имеет свойство непрерывно менять цвет после надевания его на палец: мягкий коричневый оттенок начинает отливать сначала рубином, потом янтарем и изумрудом. Однако изменение цвета никакого отношения к изменению настроения человека не имеет. Секрет феномена заключается в том, что под ограниченную вставку горного хрусталя размещают тонкую пленку холестеричного жидкого кристалла, который реагирует на наименьшие колебания температуры изменением своего цвета. Жидкий кристалл в этом изделии капсулирован в тонкую полимерную пленку. Технологию изготовления таких пленок и состав жидких кристаллов для этой цели разработали ученые Института монокристаллов НАН Украины (Харьков).

Оптические свойства холестериков находятся в прямой зависимости от шага холестерической спирали, величина которого сильно зависит от температуры. Для большинства холестериков шаг спирали уменьшается с повышением температуры, т.е. $dP/dT < 0$ (рис. 5.3). На опыте изменение шага спирали означает изменение цвета холестерика вследствие брегговского отражения света, если интервал селективного отражения попадает в видимую область спектра. Падающий белый свет после дифракционного отражения от холестерика становится цветным, и каждой температуре будет соответствовать свой цвет. Холестерик фактически превращает невидимые тепловые поля на видимые, визуализируя невидимую «температурную картину» в цветную видимую картину. Это свойство широко используется для измерения температур поверхностей. Различие температур между некоторыми точками на поверхности проявляется как изменение в цвете. В этом состоит физическая суть жидкокристаллической термографии, в которой используют многокомпонентные смеси эфиров холестерина – термоиндикаторы.

Жидкокристаллическая термография (греч. *thermos* – *теплый* и *grapho* – *пишу*) – *визуализация теплового поля объекта с использованием эффекта селективного отражения света в холестерике.*

За оттенками цветов термоиндикаторов можно отличить десятые и даже сотые доли градуса. Чувствительность к изменению температуры определяется крутизной кривой зависимости шага винта от температуры $P(T)$. Самые важные характеристики термоиндикаторов такие: температурная область существования мезофазы, рабочий температурный диапазон селективного отражения света в видимой области спектра и крутизна рабочей характеристики $P(T)$. Варьируя состав смеси, создают термоиндикаторы с нужными характеристиками.

Для изготовления термоиндикаторных смесей используют большое количество хиральных систем. Чаще всего это эфиры холестерина: пеларгонат, пропионат, олеат, хлорид, бензоат и др. Смешивая в разных комбинациях и пропорциях эти компоненты в смеси, можно получить термоиндикаторы, которые изменяют цвет от красного до фиолетового в пределах температурного интервала от долей до десятков градусов. На основе этих эфиров холестерина, а также высоко-температурных холестериков можно создать большое количество смесей с разной температурной чувствительностью, которые перекрывают интервал температур от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Например, трехкомпонентные термоиндикаторы на основе холестерилпеларгоната, холестерилолеата и холестерилвалерата в разных соотношениях в смеси перекрывают диапазон температур от 28 до $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому их можно использовать в медицине.

Для удобства использования жидкокристаллических термоиндикаторов в термографии и улучшения их ресурса и эксплуатационных характеристик разработаны пленочные термоиндикаторы на основе полимеров. Используют прозрачные полимеры, например поливиниловый спирт. Термоиндикаторная пленка имеет слоистую структуру. Термоиндикаторная смесь содержится в микрокапсулах размером $10\div 40$ мкм, равномерно распределенных по объему полимерной пленки. Для обеспечения контраста цветного изображения одну сторону пленки чернят тонким слоем газовой сажи, диспергированной в поливиниловом спирте. Черный слой играет роль экрана, который поглощает свет, проходящий через жидкий кристалл, и имеющий противо-

положительную круговую поляризацию по отношению к поляризации отраженного луча. Другую сторону пленки, для защиты ее от атмосферы покрывают прозрачным полуслоем чистого поливинилового спирта, который значительно улучшает ресурс пленочных термоиндикаторов. Они выдерживают десятки тысяч циклов «нагрев – охлаждение» и служат годами.

Жидкокристаллическую термографию разделяют на контактную и дистанционную. В контактном методе термоиндикаторную пленку наносят непосредственно на исследуемую поверхность и при освещении ее белым светом фиксируют двумерную картину распределения цветов на поверхности, которая соответствует распределению температуры. Температурная чувствительность этого метода превышает $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, а разрешающая способность приблизительно равняется 10 линий/мм. Контактные методы термографии используют в медицине, для неразрушающего контроля технических изделий, в т.ч. изделий микроэлектроники, в термометрии. Дистанционный метод термографии дает возможность регистрировать инфракрасное или сверхвысокочастотное электромагнитное излучение. В этом методе термоиндикаторную пленку наносят на экран, который поглощает регистрируемое излучение, нагревая его.

Цветная термография в медицинской диагностике

Чаще всего жидкокристаллическую термографию используют в медицине как дополнительный объективный и довольно эффективный метод диагностики некоторых заболеваний человека. С помощью жидкокристаллических термоиндикаторов изучают распределение температуры на поверхности тела человека.

Температура человеческого тела – один из основных показателей жизнедеятельности организма, поэтому средства ее измерения имеют важное значение для медицины. У человека довольно совершенная термостабильность благодаря биохимическим процессам, которыми управляет центральная нервная система. Температура человека дает косвенную информацию о состоянии организма. Любые отклонения

температуры тела от нормы сигнализируют о наличии патологических процессов в организме, поэтому распределение температуры на поверхности тела человека является важной характеристикой его жизнедеятельности и ее изучение имеет важное значение для практической медицины и научных исследований. Несмотря на индивидуальные особенности, распределение поверхностной температуры у здорового человека имеет свои закономерности и главная из них – симметрия. У здоровых людей температура кожи распределена симметрично относительно срединной линии. При наличии пораженных патологией участков ее распределение заметно нарушается, причем самые большие изменения температуры наблюдаются над ними.

Температура разных участков поверхности тела определяется уровнем обменных процессов, местным кровообращением и различием в теплопроводности тканей. Исследования свидетельствуют, что в нарушении симметрии распределения температуры важную роль играют такие факторы: местный разлад кровообращения (травмы, тромбоз, склероз сосудов); некоторые структурные изменения сосудистой системы (врожденные аномалии, сосудистые опухоли и др.); нарушение венозного кровообращения (застой, обратный поток крови при недостаточности клапанов вен); локальные изменения теплопроводности тканей (зоны воспаления, опухоли, уплотнения, изменение содержания жира и др.).

Исследованием распределения температуры на поверхностях объектов занимается отдельное научное направление – термография. Ее достижения широко используют в медицине. Температурные поля человеческого тела изучают с помощью разных технических средств, наиболее известные из которых – термографы и тепловизоры. Большого распространения в медицинской практике приобрели тепловизоры – преобразователи инфракрасного излучения у видимое. Это приборы дистанционного действия, которые имеют очень высокую чувствительность. Они дают возможность по тепловому излучению получать видимое изображение объектов, расположенных на расстоянии 10÷15 км с температурой поверхности, которая отличается от темпе-

ратуры окружающей среды меньше чем на 1 °С. Тепловизоры выявляют различие температур до 0,1 °С отдельных участков человеческого тела, и их используют при диагностике опухолей, ожогов, обморожений и др. Однако тепловизоры – это стационарные, громоздкие и дорогие установки, которые мало доступны для обычных клиник.

Жидкокристаллическая термография за чувствительностью и разрешающей способностью не уступает тепловизорам. Однако она проста в реализации, дешевая и доступная даже небольшим лечебным заведениям. Будучи объективным методом, она обеспечивает оперативную возможность визуализации большой поверхности тела, безвредная для пациентов и дает возможность измерять распределение температуры кожи человека даже в полевых условиях, например, при массовых профилактических обследованиях людей. Результаты жидкокристаллической термографии легко документируются (фотографированием, зарисовками, замерами).

Использовать жидкие кристаллы в медицине предложил в 1964 г. Дж. Фергасон. С того времени цветную термографию успешно применяют для ранней диагностики различных заболеваний человека. Накопленный опыт использования этой методики научными работниками и практическими врачами дал возможность внедрить ее в практическую медицину.

Методика применения жидкокристаллических термоиндикаторов в медицине такая. Перед проведением процедуры больной находится в помещении на протяжении 10÷15 мин. с обнаженным для обследования участком тела. Его обрабатывают эфиром (спиртом). Для улучшения контраста цветной картины на тело человека наносят черный «экран», для чего используют смесь поливинилового спирта и сажи или черную тушь. После высыхания подкладки (для ускорения высыхания можно использовать калорифер) на нее мягкой кисточкой или пульверизатором наносят тонкий слой термоиндикаторной смеси. Температурный интервал смеси определяют с использованием электротермометра, которым в нескольких точках измеряют температуру кожи. Термоиндикаторная пленка реагирует на температуру тела из-

менением цвета, и ее распределение визуализируется непосредственно на теле человека. Полученный цветной рисунок документируется. Нанесенную на тело пленку снимают спиртовым или эфирным тампоном.

Технология жидкокристаллической термографии значительно упрощается при использовании термоиндикаторных пленок, особенно если эти пленки эластичные. Специально для медицины разработаны наборы пленок с необходимыми интервалами температур. Каждая пленка из набора в пределах определенного интервала температуры (приблизительно 2 °С) меняет цвет от красного до синего. Такие наборы пленок серийно выпускают зарубежные фирмы.

Термоиндикатор дает возможность определить разность температур между температурой кожи над патологической зоной и вокруг нее. Она для разных заболеваний колеблется от долей градуса до нескольких градусов. Сравнивая разность температур, можно выявить патологические изменения. На основе анализа термограмм делают вывод о местоположении, размерах, форме и структуре зон повышенной температуры. Например, за «рисунком температуры» над опухолью можно установить границу патологической зоны, которая имеет большую ценность для хирурга при определении размеров зоны хирургического вмешательства. Цветная термография дает возможность отслеживать динамику протекания патологических процессов и динамику лечения, например, следить за состоянием трансплантированных тканей и их приживанием. За цветной картиной можно установить схему расположения кровеносных сосудов и их состояние, выявить патологические изменения сосудов, а также определить эффективность действия сосудисто-активных препаратов (например, сосудорасширяющих).

Жидкокристаллическую термографию используют в хирургии, онкологии, педиатрии, урологии, офтальмологии, стоматологии, гинекологии, травматологии, ортопедии и других медицинских областях. Применение цветной термографии в педиатрии показало, что при диагностике детей она более эффективная, чем при диагностике взрослых, поскольку у детей расстояние от пораженного органа к поверх-

ности тела меньше, а теплопроводность ткани большая. Термографию применяют в родильных отделениях для определения положения плода в животе матери, а также для контроля состояния грудных детей, которые находятся в стерильных камерах. Термоиндикаторные пленки с подобранным температурным режимом наклеивают на лоб, живот и ноги грудного ребенка, и медицинская сестра, находясь на расстоянии, имеет возможность следить за состоянием температуры грудного ребенка. Чаще всего термографией пользуются в онкологии – для ранней диагностики рака молочной железы. Метод цветной термографии дает возможность составить представление о тепловой структуре опухоли. Локальное изменение температуры при таком заболевании связывают с расширением асимметрических сосудов, которые лежат близко к поверхности кожи. В случае рака молочной железы разность температур составляет 2,8 °С. Над доброкачественной опухолью эта разность равняется 1 °С.

С помощью жидкокристаллических термоиндикаторов проводили обследования при патологии вен и артерий, остеомиелитах, гнойных заболеваниях кисти и пальцев, обморожениях, ожогах, доброкачественных и злокачественных опухолях разной локализации, абсцессах, флегмонах, острых заболеваниях органов брюшной полости, воспалении легких, костном туберкулезе и других заболеваниях. Пример цветной термограммы тела человека показано на рис. 5.16.

Метод цветной термографии является дополнительным средством диагностики разных заболеваний и способствует более глубокому изучению процессов выделения тепла в норме и в случае патологии.

В медицинской практике холестерические жидкие кристаллы используют в специальных медицинских термометрах, которые абсолютно безопасны, удобны в пользовании, особенно для маленьких детей.

Применение холестериков в технике

Термоиндикаторы используют в дефектоскопии технических изделий для выявления разных структурных неоднородностей типа тре-

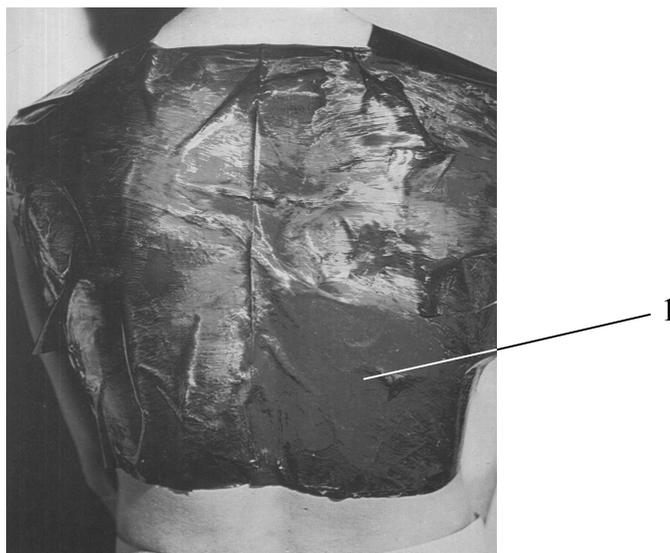


Рис. 5.16. Жидкокристаллическая термограмма задней поверхности грудной клетки при острой правосторонней пневмонии (1 – зона повышенной температуры (насыщенный синий цвет))

щин, раковин или посторонних включений в объеме изделия. Для этого на поверхность исследуемого изделия наносят термоиндикаторную пленку, а в объеме изделия создают стационарный тепловой поток в направлении, перпендикулярном к плоскости пленки. Тепловой поток может создаваться воздушным нагревом и охлаждением или специальным электрическим нагревателем. Структурные неоднородности изделия вызывают неоднородности теплового потока, которые проявляются на пленке в виде «тени» в цветном изображении. Этим методом исследовали крупногабаритные детали самолета «Боинг», контролировали качество спаев металлических или пластиковых листов, проверяли однородность теплоизоляции диэлектриков и др. Жидкокристаллические термоиндикаторы используют в диагностике изделий микроэлектроники для выявления мест локального перегрева, коротких замыканий и других повреждений интегральной схемы. Температурные градиенты на поверхности изделия вызывают изменение цвета термоиндикатора, который предварительно на нее наносят. Таким образом выявляют дефекты изделий микроэлектроники. Этот метод диагностики дополняет НЖК-метод.

Жидкокристаллические термоиндикаторы нашли применение в авиакосмической технике при испытаниях сверхзвуковой авиационной и ракетной техники. Для этого поверхность модели покрывают термоиндикаторной пленкой, которая при обдуве воздухом в аэродинамической трубе создает двумерную цветную картину распределения температуры на всей поверхности. Этим методом выявляют зоны перегрева при движении в атмосфере с сверхвысокими скоростями.

Свойства жидкокристаллических термоиндикаторов используют для преобразования инфракрасного света (ИК) и сверхвысокочастотного электромагнитного излучения (СВЧ) на видимый свет. Для этого ИК (СВЧ) изображение фокусируют на специальном поглощающем экране с нанесенным на нем термоиндикатором.

Инфракрасный свет (СВЧ-излучение) нагревает отдельные области экрана, которые регистрируются термоиндикаторной пленкой. Считывающий белый свет фиксирует изменения шага холестерической спирали в виде цветной видимой картины, которая соответствует ИК (СВЧ) изображению. Этот метод дистанционный и используется для визуализации излучения инфракрасных лазеров, например, при их юстировании, а также при изучении распределения СВЧ-излучения в разрезе пучка. Аналогично можно визуализировать также акустические поля, то есть поля излучателей звука.

Большое распространение получили бытовые термометры на холестерических жидких кристаллах (рис. 5.17). Они состоят из отдельных окон в виде цифр, в которые вставляют термоиндикаторные пленки, каждая из которых имеет определенный цвет, например зеленый, лишь при своей температуре в пределах очень узкого ($\approx 1^\circ\text{C}$) температурного интервала. При изменении температуры высвечивается лишь та цифра, которой соответствует эта температура. Жидкокристаллические термометры удобные в пользовании и абсолютно безопасные для потребителя.

Специфическим является применение холестериков как анализаторов веществ. Разработаны холестерические смеси, которые меняют свой цвет под влиянием паров некоторых веществ, которые попали в

атмосферу (бензин, бензол, толуол, метан и др.), если концентрация этих паров превышает допустимую норму. Например, холестерик определенного состава при комнатной температуре имеет красный цвет, а пары бензина меняют его на синий. Изменение цвета в этом случае связано с изменением шага холестерической спирали под влиянием примесей. На этом принципе разработаны селективные индикаторы газов для хлороформа, дихлорэтана, ацетона, хлора, окиси азота и др. Их используют для выявления и анализа вредных газов в атмосфере.



Рис. 5.17. Жидкокристаллический термометр

Холестерики применяют в голографии, в электрофотографии, для создания оптических фильтров и разных датчиков. Их дальнейшие исследования откроют новые возможности для внедрения научных достижений в практику.

Задания для самоконтроля

1. Назовите три типа холестериков.
2. Охарактеризуйте механизм образования холестерической спирали.
3. Опишите возможные способы изменения шага холестерической спирали.
4. Обоснуйте несколько методик экспериментального определения шага холестерической спирали.
5. Объясните механизм температурной зависимости шага спирали.
6. Какие наиболее характерные оптические свойства холестериков обусловлены спиральностью мезофазы?

7. Как можно объяснить зависимость цвета холестерика от температуры?
8. Охарактеризуйте механизм распространения света разной круговой поляризации в спиральной структуре холестерика.
9. Объясните механизм оптической активности холестериков.
10. Приведите наиболее известные примеры применения холестериков.

6. СМЕКТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

6.1. Общая характеристика смектических жидких кристаллов

Распространенной разновидностью жидких кристаллов являются смектические жидкие кристаллы, или смектики. Они имеют очень большую вязкость и за свойствами напоминают мыло. За структурой смектики также подобны мыльной пленке. Их надмолекулярная структура показана на рис. 1.5.

Смектические жидкие кристаллы (смектики) – жидкие кристаллы, которые имеют слоистую структуру с различной ориентацией молекул и трансляционной упорядоченностью в смектическом слое.

Наряду с ориентационной упорядоченностью им присущий одномерный дальний трансляционный порядок в расположении центров масс молекул (у некоторых типов смектиков существует трехмерный дальний трансляционный порядок). Такой тип упорядоченности обеспечивает формирование в смектических фазах слоистых структур, когда центры масс молекул преимущественно расположены в эквидистантных плоскостях, которые называют смектическими. Расстояние между смектическими плоскостями близко к длине молекулы и составляет $20 \div 30 \text{ \AA}$. Это расстояние остается одинаковым для любых соседних смектических слоев, наличие которых подтверждается рентгеноструктурным анализом. В смектических слоях молекулы имеют большей частью одинаковую ориентацию. Направление преимущественной ориентации молекул в слое задается, как и в нематиках, директором L , а степень ориентационной упорядоченности молекул – параметром порядка S . Трансляционная упорядоченность центров масс мо-

лекул в отдельном смектическом слое для разных типов смектиков меняется в широких пределах: от ближнего порядка, характерного для жидкостей, до дальнего порядка с довольно совершенной двумерной упаковкой кристаллического типа. За степенью упорядоченности смектики наиболее близкие к твердым телам. На температурной шкале они также находятся рядом с твердыми кристаллами: если мезоген имеет несколько жидкокристаллических модификаций, то при плавлении твердого мезогена сначала возникают смектические мезофазы и лишь при более высоких температурах – нематические или холестерические.

Слоистость структуры смектиков проявляется и в макроскопическом масштабе, о чем свидетельствует их способность образовывать ступенчатые капли. Если каплю смектика поместить на очень чистую и ровную поверхность (например, на свежесколотую поверхность слюды) без покровного стекла, обеспечив гомеотропную ориентацию, то образуются ступенчатые капли, которые обусловлены слоистой структурой смектика. Высота каждой ступеньки является макроскопической и составляет $10 \div 20$ мкм, но при этом она кратна толщине смектического слоя. Это доказано электронно-микроскопическими исследованиями. Края ступенек не гладкие – при рассмотрении в микроскоп можно увидеть их тонкую структуру. Макроскопически слоистая структура довольно подвижная: при механической вибрации отдельные слои свободно скользят один по другому.

Для образования смектических мезофаз молекула должна быть довольно длинной и состоять из жесткой центральной части и двух гибких концевых групп, а межмолекулярное взаимодействие – резко анизотропным: силы бокового взаимодействия между жесткими центральными скелетами молекул должны быть значительно большими, чем взаимодействие концевых групп. Сильное взаимодействие центральных групп обеспечивает стабильность смектических слоев. Минимуму энергии взаимодействия соответствует параллельная упаковка длинных молекул, которые объединились в слои. Силы взаимодействия между молекулами соседних слоев значительно меньшие, чем между молекулами в слое, поэтому слои относительно легко скользят

один по другому. В температурном интервале существования смектической мезофазы концевые группы молекул являются гибкими и в таком «расплавленном» состоянии играют роль смазки, которая обеспечивает сравнительно легкое скольжение слоев. В твердом состоянии мезогена концевые группы (преимущественно алифатические цепи) становятся ориентированными («твердыми»), что обеспечивает его твердость.

В интервале температур существования смектической мезофазы молекулы не способны выйти из смектического слоя. Лишь при повышении температуры их взаимодействие в слоях ослабляется, и при некоторой температуре смектик может перейти в нематик. Существует ряд мезогенов, которые при более низких температурах образуют смектическую мезофазу и переходят в нематическую фазу при более высоких температурах.

Благодаря слоистости кристаллическая решетка всех смектиков является периодической в одном направлении с периодом, который равняется межплоскостному расстоянию. Эта периодичность отражается на механических свойствах смектика. Вдоль слоев он течет как обычная жидкость, однако перпендикулярно к смектическим слоям проявляет свойства твердого кристалла, то есть демонстрирует твердотельную упругость. Это означает, что внешние силы не могут увеличить межплоскостное расстояние. Упругие силы возвратят период одномерного кристалла в исходное состояние после прекращения действия внешних сил, а это означает, что смектик в этом направлении является твердым.

Слоистость структуры смектиков ограничивает допустимые в них типы деформаций. В смектике реализуются лишь те деформации, при которых сохраняется расстояние между смектическими слоями. Например, деформация поперечного изгиба (S -деформация) в смектике A не связана с изменением расстояния между слоями (рис. 6.1, a); она легко реализуется, и коэффициент упругости K_{11} имеет конечное значение. Однако смектику не свойственны деформации продольного изгиба (B -деформация) и кручения (T -деформация). Деформация про-

дольного изгиба связана с изменением расстояния между смектическими слоями (рис. 6.1, б), поэтому она в смектике не реализуется, и $K_{33} = \infty$. Скручивание смектических слоев также требует значительных затрат энергии, поэтому деформация кручения также в смектике не происходит и $K_{22} = \infty$. Этим упругость смектиков отличается от упругости нематиков. В формуле Франка для плотности свободной энергии смектиков останется лишь член с коэффициентом упругости K_{11} , который определяет поперечный изгиб.

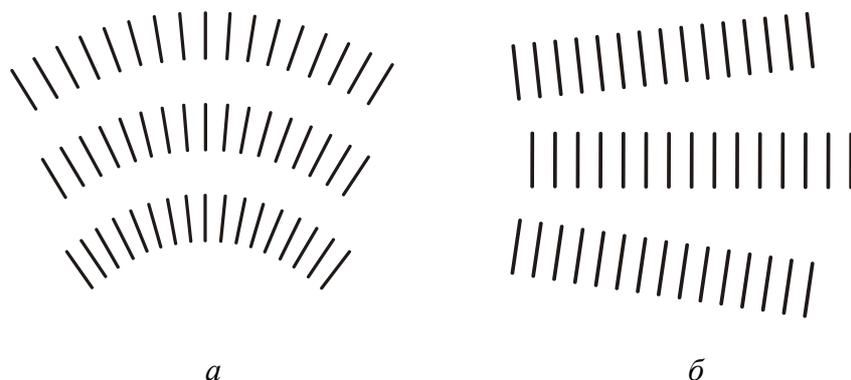


Рис. 6.1. Деформации смектика А (а – S-деформация; б – B-деформация)

Сжатие слоев нуждается в значительно большей энергии, чем их искривление. Для смектиков вводят новый модуль упругости \bar{B} , который не связан с изменением ориентации директора, а характеризует возможность изменения расстояния между смектическими слоями под действием внешней силы, то есть описывает сжимаемость жидкости. Для смектиков величина модуля \bar{B} составляет приблизительно 10^6 Н/м², что по порядку величины соответствует модулю объемного сжатия твердого тела. Смектик оказывает сопротивление любой деформации, которая пытается изменить расстояние между смектическими слоями.

Специфическими упругими свойствами смектика А можно объяснить значительное влияние состояния поверхности на статические деформации в объеме смектика. Благодаря легкой гибкости слоев и их подвижности один относительно другого структура смектика А легко приспособляется к условиям поверхности. Наименьшие неоднород-

ности поверхности стеклянных пластин приводят к статическим деформациям волнообразного типа, которые передаются на значительные расстояния (> 1 мм) в глубину образца вследствие небольших значений упругой энергии поперечного изгиба (рис. 6.2). Это отражается на оптических свойствах смектического образца.

Слоистость смектиков способствует их гомеотропной ориентации на твердых поверхностях. На свежесколотых поверхностях твердых кристаллов смектик *A* старается расположить свои слои параллельно к этим поверхностям, создавая тем самым гомеотропную ориентацию. Ее можно улучшить, если твердую поверхность покрыть соответствующим ориентантом, у которого концевые группы молекул ориентируются перпендикулярно к поверхностям (например, лецитином). Гомеотропную ориентацию можно улучшить также действием электрического поля.

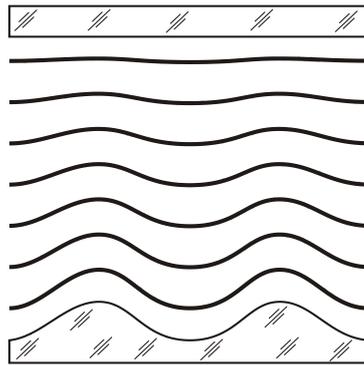


Рис. 6.2. Деформация смектических слоев возле твердой поверхности

Неориентированные смектики, размещенные между стеклянными поверхностями, образуют разные характерные текстуры, вид которых зависит от формы и способов упаковки смектических слоев. В смектиков *A* смектические слои легко деформируются, причем единственным видом деформации, которая реализуется, является поперечный изгиб. Гибкость смектических слоев обеспечивает образование разных текстур, которые характерны для смектика *A*. Например, если выгнутые смектические слои замыкаются в цилиндры, то образуется миелиновая текстура по аналогии с миелиновыми оболочками нервных волокон. Однако типичным для смектика *A* является образо-

вание т.н. конфокальных текстур, которые впервые изучил, объяснил и описал Ж. Фридель в 1922 г. Возле неровностей поверхностей молекулы смектика А образуют веерную упаковку, а смектические слои обеспечивают эквидистантность поверхностей, перпендикулярных к направлению молекул. Весь объем образца заполняется выгнутыми смектическими слоями. Возможны разные способы упаковки элементов фигур, образованных согнутыми смектическими слоями. Если весь объем жидкого кристалла застроить такими слоями одинаковой толщины, то образуется конфокальная текстура, которая наблюдается в поляризационный микроскоп (рис. 6.3, а). В смектике В смектические слои жесткие и практически плоские, поэтому такой смектик образует плоскую мозаичную текстуру (рис. 6.3, б).

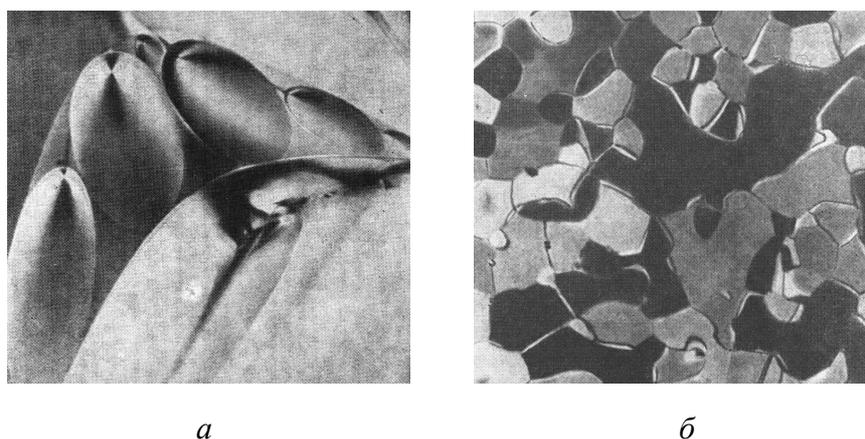


Рис. 6.3. Текстуры смектиков (а – конфокальная текстура смектика А; б – мозаичная текстура смектика В)

Среди смектиков выявлены хиральные мезофазы, в которых наблюдается спонтанная макроскопическая поляризация, то есть имеют место сегнетоэлектрические свойства. Эти жидкие кристаллы имеют уникальные оптические и электрооптические свойства, которые применяют в средствах отображения и обработки оптической информации.

6.2. Классификация смектических мезофаз

Сложная форма молекул мезогенов допускает образование большого количества мезофаз, которые причисляют к смектическим. Некоторые мезогены могут находиться в нескольких смектических мезофазах (полиморфизм). Современная классификация смектических фаз основывается на результатах исследований текстур, рентгеноструктурного анализа и использования принципа смешиваемости фаз. Французский физик Ж. Фридель доказал, что вид текстур определяется преимущественно способом упаковки молекул в мезофазе, и первым разработал классификацию жидких кристаллов, предложив название «смектические жидкие кристаллы». Детальную идентификацию мезофаз осуществили Х. Закман и Д. Демус. Они эмпирически установили правило, согласно которому плавно в произвольных соотношениях смешиваются лишь фазы с одинаковой структурой. Установленные ими типы упорядоченности разных мезофаз подтвердил А. де Фриз рентгеноструктурными исследованиями и дополнил эту классификацию.

Смектические мезофазы классифицируют по таким общим признакам:

- 1) упорядоченная или неупорядоченная упаковка молекул в смектическом слое;
- 2) нормальная или наклонная ориентация молекул относительно плоскости смектического слоя.

В *упорядоченных смектических фазах* центры масс молекул закреплены в определенных положениях смектической плоскости и образуют двумерную кристаллическую решетку. Выявлены двумерные решетки гексагональной и ромбической симметрии. Такие упорядоченные слои твердые и достаточно жесткие. С повышением температуры боковая упаковка в смектическом слое может разрушиться, что приведет к образованию *неупорядоченных смектических фаз* с жидкостным ближним трансляционным порядком внутри слоя. Центры масс молекул могут свободно перемещаться в смектической плоскости, как

в жидкостях. Такой неупорядоченный смектический слой является двумерной жидкостью и довольно гибкий. *Наклонная смектическая фаза* отличается от нормальной наличием согласованного наклона молекул в слоях на некоторый угол ω между директором и нормалью к плоскости слоя. Значения ω в зависимости от природы фаз могут варьировать в широких пределах – от 10° до 60° . Параметр порядка S , который используют для характеристики совершенства ориентационного порядка в упорядоченных смектиках, равняется $0,9 \div 0,6$ а в неупорядоченных – $0,8 \div 0,5$.

Разные типы смектиков обозначают буквами латинского алфавита: A, B, C, D, E, F, G, H ; сокращенно – СЖК $_A$, СЖК $_B$ и т.п. Если смектик образуют хиральные молекулы, то в наклонных мезофазах возникнет хиральная смектическая фаза, которую обозначают дополнительно звездочкой (СЖК $_C^*$, СЖК $_H^*$ и т.п.).

Смектик А. Это наиболее распространенный тип смектиков и наименее из них упорядочен. Молекулы в смектическом слое перпендикулярны к его плоскости, а их центры масс распределены в смектической плоскости хаотически, как в жидкостях. Это означает, что смектический слой фактически является двумерной жидкостью. Слои нежесткие и легко выгибаются. Смектики A являются оптически одноосными системами с оптической осью, перпендикулярной к смектической плоскости.

Смектик С. Он является наклонной формой смектика A . Молекулы в смектическом слое наклонены к плоскости слоя под углом наклона молекул ω относительно нормали к плоскости (рис. 6.4). Если $\omega < 30^\circ$, то этот угол уменьшается при повышении температуры, и при некоторой температуре смектик C переходит в смектик A . Смектики C , угол ω которых не зависит от температуры, не способны образовывать смектику A . Центры масс молекул в смектической плоскости не имеют трансляционной упорядоченности, поэтому смектический слой можно считать двумерной жидкостью. Слои нежесткие, легко выгибаются, сохраняя неизменным межплоскостное расстояние. Толщина слоя $d < l$. Имеет место связь: $d = l \cos \omega$, где l – длина молекулы. Смектик C является оптически двуосной системой.

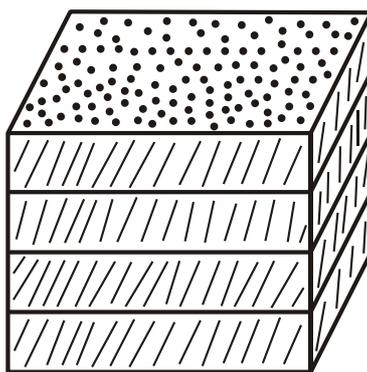
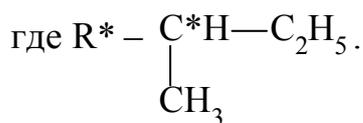
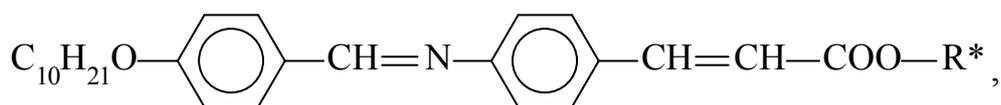


Рис. 6.4. Структура смектической С-фазы

Наклон молекул в смектическом слое объясняется их специфическим строением: гибкие концевые группы имеют такую форму, при которой молекулам в условиях низкой температуры энергетически выгоднее ориентироваться под некоторым наклоном к плоскости смектического слоя. При высокой температуре гибкие концевые группы «плавятся» и не занимают фиксированного направления; тогда образовывается смектик *A*.

Хиральный смектик C^* . Если молекула смектика *C* хиральна, или если ввести в смектик *C* оптически активную добавку, то образуется закрученная структура, которую называют хиральным смектиком C^* ($CЖК_{C^*}$). Ось спирали перпендикулярна к плоскости слоя. В хиральном смектике C^* директор при переходе от одного слоя к другому поворачивается по образующей конуса. Закрученная спиральная структура $CЖК_{C^*}$ по оптическим свойствам напоминает холестерика.

Если молекула хирального смектика полярная и дипольный момент направлен перпендикулярно к длинной оси молекулы, то упорядоченными будут не только длинные оси молекул, но и дипольные моменты, и вещество в этой мезофазе будет сегнетоэлектриком. Примером жидкокристаллического сегнетоэлектрика является *n*-децилоксибензилиден-*n'*-амино-2-метилбутилциннамат (ДОБАМБЦ) с такой структурной формулой:



Смектик В. Это простейший из упорядоченных смектиков. Смектики со структурированными слоями менее изученные, однако установлено, что многие из них имеют трехмерный статистический порядок. Слои в них скользят один относительно другого, как и в неструктурированных смектиков. Молекулы в смектике *В* перпендикулярны к плоскости слоя, как и в смектике *А*, однако внутри смектического слоя существует гранецентрированная гексагональная упаковка (рис. 6.5). В отличие от смектика *А* молекулы в смектике *В* не могут свободно поворачиваться одна относительно другой вокруг своих длинных осей.

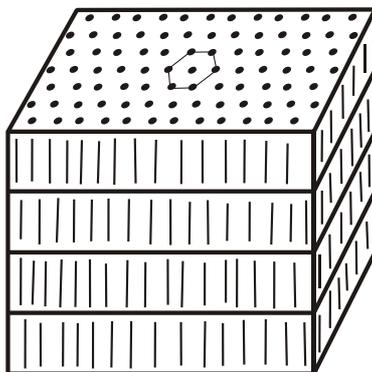


Рис. 6.5. Структура смектической *В*-фазы

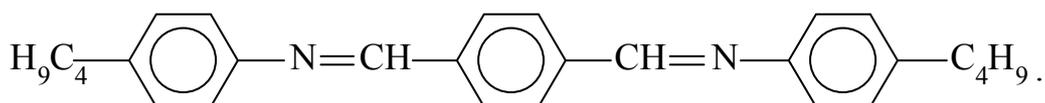
Существует определенная корреляция в расположении молекул в соседних смектических слоях, поэтому смектики *В* имеют несколько размытую трехмерную кристаллическую квазирешетку. За счет хотя и слабого, но конечного взаимодействия между смектическими слоями в них поддерживается дальний трансляционный порядок.

От трехмерного твердого кристалла СЖК_B отличается тем, что в нем слои могут скользить один относительно другого. Поэтому смек-

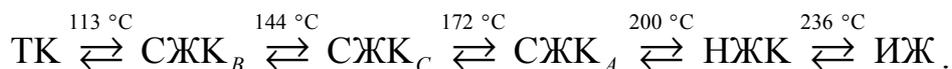
тик *B* пластический в направлении слоев и проявляет твердотельную упругость в направлении, перпендикулярном к слоям. Для смектика *B* характерна очень высокая вязкость.

Смектические слои в смектике *B* имеют свойства твердого кристалла: упорядоченные за структурой и жесткие за механическими свойствами. Вследствие жесткости смектические слои практически плоские, что сказывается на виде текстур смектика *B* (мозаичная текстура). Это наиболее упорядоченная мезофаза и на температурной шкале стоит рядом с твердым кристаллом. Упорядоченность уменьшается с повышением температуры; при этом могут происходить полиморфные преобразования.

Веществом, которое при разных температурах имеет все рассмотренные выше фазы, является терефтал-бис-4-*n*-бутиланилин (ТББА) со структурной формулой:



Ему свойственна следующая схема фазовых переходов:



В интервале температур 113÷144 °С директор направлен под острым углом к слоям. Этот наклоненный «смектик *B*» назвали смектиком *H* и выделили в самостоятельный тип.

Смектик *H*. Это наименее симметричный тип мезофазы. Его можно рассматривать как наклоненная разновидность смектической *B*-фазы. Если молекулы смектика *H* хиральные, то образовывается спиральная структура подобно смектику *C*^{*}, которую называют хиральной смектикой *H*^{*}.

Смектик *D*. Эта мезофаза имеет кубическую объемно-центрированную структуру и является изотропной. Структурными единицами смектика *D* являются мицеллы. В определенной степени он является исключением из правила, что все смектики имеют ярко выраженную слоистость. Это наименее изученная мезофаза, но она встречается в природе.

Смектик *E*. Для него характерна высокая степень упорядоченности – трехмерная периодичность. В смектическом слое центры масс

молекул имеют гексагональную упаковку, как в смектике *B*. Однако из-за заторможенности вращательного движения планкообразных молекул вокруг длинных осей у него сохраняется некоторая упорядоченность в ориентации коротких осей. Различают нормальные и наклонные смектики *E*.

Смектик *F*. Эта мезофаза является отдельным типом, но за структурой она близка к смектической *C*-фазе. Она несколько деформированная и имеет большую вязкость.

Смектик *G*. Он является разновидностью смектика *E*, но директор в смектику *G* наклонен к плоскости слоев.

Сведения о структуре и свойствах *F*, *G*, и *H* типов смектических мезофаз довольно ограниченные. Некоторые из них имеют трехмерную периодичность, близкую к кристаллической, но являются менее жесткими по сравнению с твердыми молекулярными кристаллами. Существуют даже попытки относительно зачисления некоторых высокоупорядоченных мезофаз (например, СЖК_{*E*}, СЖК_{*H*}) к твердым кристаллам с малой жесткостью. Вопрос структуры этих экзотических мезофаз нуждается в дополнительных исследованиях.

6.3. Свойства смектиков

Жидкие кристаллы интенсивно исследуются как уникальные электрооптические материалы, которые нашли широкое практическое применение. Смектические жидкие кристаллы также чувствительны к внешним полям, однако большинство электрооптических эффектов, которые хорошо изучены в нематиках (холестериках), в смектиках обнаружить не удастся. Поэтому среди термотропных мезофаз смектическая остается наименее исследованной.

Однако для смектиков были удачно модифицированы теории, разработанные для нематических жидких кристаллов, с учетом специфики их структуры: теория самосогласованного поля, аналогичная теории Майера – Заупе, и теория упругости, аналогичная теории Франка, которые удовлетворительно объясняют их свойства. Благода-

ря этим теориям удалось объяснить поведение смектиков во внешних полях, механизмы образования текстур и даже предсказать новые эффекты, которые не наблюдаются в нематиках. Благодаря слоистости смектики имеют высокую вязкость и описываются двумя коэффициентами упругости: K_{11} характеризует жидкокристаллическую деформацию поперечного изгиба, \bar{B} – твердотельную деформацию сжатия (растяжения). Наиболее изученным является смектик A .

Полевые эффекты в смектике A . Электро- и магнитооптические эффекты в жидких кристаллах происходят благодаря возможности поворотов оптической оси внешними полями. Смектик A является одноосной средой. У него молекулы перпендикулярны к смектической плоскости, поэтому оптическая ось также направлена по нормали к смектическим слоям. В смектике A слои легко выгибаются, но условие перпендикулярности молекул к смектическим плоскостям сохраняется и в искривленных слоях, поэтому оптическая ось обязательно нормальна к смектическим слоям, то есть жестко привязана к смектическим плоскостям. Это делает практически невозможным осуществление переходов Фредерикса в смектиков. Для их реализации нужны электрические (или магнитные) поля, которые в сотни раз больше, чем для нематика. Чтобы заметно повернуть оптическую ось, необходимо сильно искривить смектические слои. Смектический слой в смектике A легко выгибается в случае деформации поперечного изгиба. Однако при значительных искажениях смектических слоев в электрооптической ячейке деформация имеет сложный характер и включает в себя также продольный изгиб, связанный с изменением межплоскостного расстояния. Такая упругость в смектике граничит с твердотельной, поэтому реальные поля не способны ее преодолеть. Учитывая это электрооптические ячейки со смектиком A для управления световыми потоками не используют. В смектических мезофазах другого типа электро- и магнитооптические эффекты также не наблюдаются.

Были попытки исследовать полевые эффекты в смектике A . Теоретически был просчитан магнитооптический эффект в смектике A

при такой геометрии опыта, при которой будет иметь место лишь деформация поперечного изгиба с коэффициентом упругости K_{11} (S -деформация). В ячейке создается планарная ориентация смектика с положительной магнитной анизотропией ($\Delta\chi > 0$). Директор направлен вдоль оси x , а магнитное поле – вдоль оси z (рис. 6.6). Предполагается жесткое сцепление молекул с поверхностями. Эффект имеет пороговый характер. Для сверхпороговой области напряженностей поля рассчитано распределение директора по толщине ячейки. Максимальный угол его отклонения – в центре ячейки, но этот угол при реальных параметрах опыта оказался очень малым – он не превышает долей градуса. Его тяжело зафиксировать даже оптически, поэтому переход Фредерикса в смектике A назвали «призрачным». Это означает, что даже при благоприятной для переориентации директора геометрии опыта однородную деформацию получить не удастся. К деформации поперечного изгиба домешивается деформация продольного изгиба. Экспериментально наблюдать этот эффект не удастся. Электрогидродинамические неустойчивости в смектиках также не обнаружены.

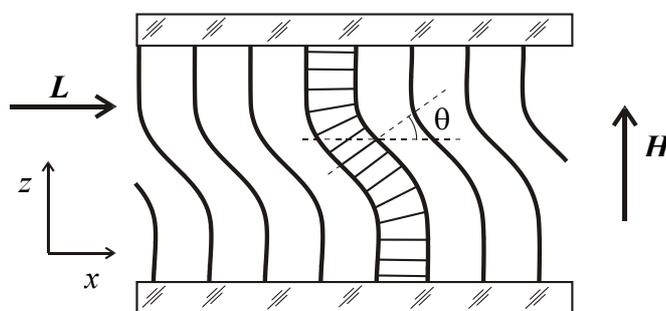


Рис. 6.6. «Призрачный» переход Фредерикса в смектике A

«Призрачным» оказался в смектике A и другой магнитооптический эффект, предсказанный теоретически. Между плоскопараллельными пластинками создается гомеотропная ориентация смектика A с положительной магнитной анизотропией ($\Delta\chi > 0$). Директор направлен вдоль оси z , а магнитное поле – вдоль оси x (рис. 6.7). Поле пы-

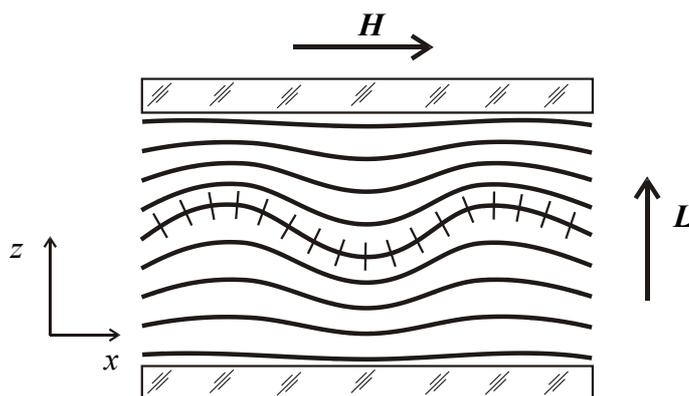


Рис. 6.7. Деформация Хельфриха в смектике А, вызванная магнитным полем (L – начальная ориентация директора)

тается повернуть оптическую ось. При такой геометрии опыта поле пытается создать деформацию продольного изгиба, которая связана с изменением межплоскостного расстояния. Эта деформация требует большой энергии из-за высоких значений модуля \bar{B} . Энергетически выгоднее оказалось осуществить частичную переориентацию в виде пространственно периодического изгиба слоев вдоль оси x (деформация Хельфриха). Такой деформации соответствует минимум свободной энергии. При этом обеспечивается практически строгая постоянность расстояния между смектическими слоями. Эффект пороговый и должен наблюдаться в виде доменов, перпендикулярных к полю H . Аналогичную деформацию можно создать и электрическим полем E . Однако на опыте даже в толстых ячейках (~ 100 мкм) пространственно периодическая неустойчивость не наблюдается ни в магнитном, ни в электрическом полях вследствие высоких порогов.

Пространственно периодическую неустойчивость можно вызвать механическим напряжением, которое приводит к растяжению слоя смектика (механооптический эффект), или термическим расширением вещества (термооптический эффект). Для этих эффектов достигнуты пороги, и они наблюдались на опыте.

Механооптический эффект. Для наблюдения этого эффекта готовят ячейку с гомеотропной ориентацией смектика, как в предыдущем опыте. Внешними силами пытаются растянуть образец (рис.

6.8). Таким действием изменить расстояния между смектическими плоскостями очень тяжело. Быстрее возникнет пространственно периодическая волнообразная деформация смектических слоев. Она появляется лишь при растяжении, но не при сжатии. Это обусловлено тем, что при растяжении образца расстояние между смектическими плоскостями пытается увеличиваться, что потребует больших затрат энергии. Энергетически выгоднее слоистой структуре заполнить увеличенный деформацией объем образца волнообразной деформированной структурой с постоянным расстоянием между смектическими слоями. При этом число слоев в образце остается постоянным, они лишь несколько «сморщиваются» вследствие деформации. Пространственно периодическая деформация возникает при некотором пороговом механическом напряжении и легко обнаруживается оптическим методом в виде регулярной мелкой квадратной сетки (рис. 6.9). Механическое действие совершается с использованием пьезоэлектрической пластинки.

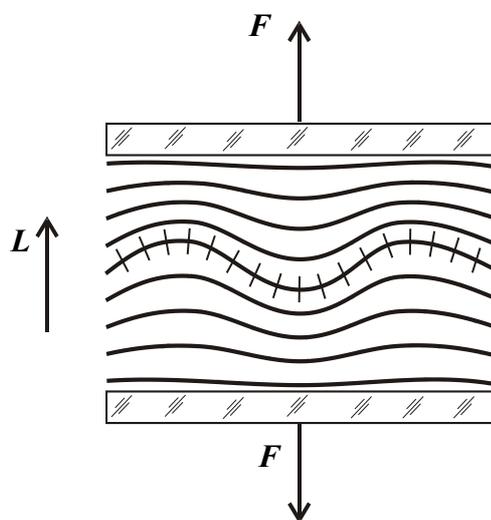


Рис. 6.8. Механооптический эффект в смектике А

Термооптический эффект. Пространственно периодическую деформацию Хельфриха в смектике А удалось вызвать также быстрыми изменениями температуры образца. Гомеотропный слой смектика нагревают мощным лазерным лучом. После отключения лазерного луча смектик резко охлаждается и при фиксированной толщине об-

разца, пытаясь стянуться, «сморщивается», образуя пространственно периодическую структуру. Эта деформация наблюдалась на опыте в виде очень мелкой сетки.

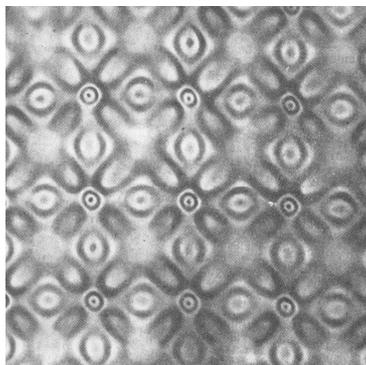


Рис. 6.9. Двумерная сетка, вызванная механическими деформациями смектика

Термооптическая запись изображения смектиками. Перспективным направлением использования смектиков является запись, хранение и воспроизведение оптической информации. Физические принципы, на которых основываются эти применения, связаны со свойством смектиков легко образовывать в объеме образца дефектную структуру и сохранять эти дефекты на протяжении продолжительного времени благодаря высокой вязкости, сочетаемой из твердотельной жесткостью смектических слоев. Дефектами в смектике могут быть обрывы смектических слоев, вклинивание между смектическими слоями дополнительных, дефекты ориентации разного типа и др. Они закрепляются в объеме, «заклинивают» между собой и могут храниться на протяжении десятков часов и даже годами. Дефекты в смектике можно создавать внешними действиями – тепловыми, механическими и т.п. Вследствие этого возникают оптические неоднородности, которые интенсивно рассеивают свет, падающий на смектическую пленку. Дефектные места смектика становятся мутными и перестают пропускать световые лучи. Стабильность дефектов можно рассматривать как долговременную оптическую память и использовать ее для записи и хранения информации.

Существуют простые способы вытирания записанной информации: сильным электрическим полем или общим нагревом смектика до перехода в нематическую или изотропную фазу с дальнейшим медленным охлаждением. На практике применяют первый способ. Наиболее эффективным способом создания дефектов является нагрев смектика до фазового перехода в нематическую (холестерическую) или изотропную фазу с дальнейшим быстрым охлаждением, при котором возникает довольно дефектная структура смектика. Для записи информации используют лазерный луч, действие которого на пленку сводится к локальному тепловому нагреву. Для плавления смектика в локальных местах лазерной засветки достаточно нагреть их на несколько градусов.

Технически запись и воспроизведение информации происходят так. Изготавливают образец в виде электрооптической ячейки, заполненной смектиком с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\varepsilon > 0$), обеспечив при этом совершенную гомеотропную ориентацию (смектические слои параллельны электродам). На этом образце проводят запись информации тонким лазерным лучом. Для усиления теплового эффекта действия лазера в жидкий кристалл в виде примеси добавляют специальный краситель, который хорошо поглощает лазерный свет, но оставляет образец прозрачным для обычного белого света. В локальных местах засветки лазерным лучом в смектике возникают дефекты, которые интенсивно рассеивают белый свет, падающий на образец. Засвеченные лазером участки становятся видимыми при освещении считывающим светом.

Тонкий лазерный луч отклоняется за определенной программой с помощью специальных устройств, записывая любую информацию на пленке: буквы, цифры, рисунки и т.п. Информация имеет высокую плотность и хранится долго. При необходимости ее стирают переменным электрическим полем, используя переход Фредерикса. Поскольку смектик имеет положительную диэлектрическую анизотропию, то электрическое поле достаточной мощности возвращает молекулы в однородно ориентированное исходное состояние. Описанный физический принцип записи изображений находит практическое использова-

ние в разных системах отображения и преобразования оптической информации.

Некоторые смектики дают возможность записывать информацию, используя другие принципы. Например, существуют смектики, способные к конформационным переходам, в результате которых меняются их оптические свойства. В этом случае для записи информации можно использовать не мощные лазерные лучи, а пучки обычного света.

6.4. Смектические сегнетоэлектрики

Из всех смектиков наибольшее внимание привлекают к себе хиральные смектики C^* , $(СЖК_C^*)$, которые имеют уникальные для жидких кристаллов сегнетоэлектрические свойства. Раньше сегнетоэлектричество встречалось лишь среди твердых тел. В смектических жидких кристаллах это свойство было предсказано теоретически и лишь потом реализовано на практике.

Смектические сегнетоэлектрики – жидкие кристаллы, способные к спонтанной макроскопической электрической поляризации в отдельных областях – доменах.

Если внешним электрическим полем упорядочить дипольные моменты отдельных доменов, то возникнет электрический момент всего образца. В сегнетоэлектриков макроскопическая поляризация возрастет нелинейно с увеличением напряженности поля и характеризуется гистерезисом, то есть она может оставаться и после отключения внешнего электрического поля.

Возможность существования макроскопического электрического дипольного момента (сегнетоэлектричества) в жидких кристаллах – результат специфических свойств отдельных молекул и способов их упорядоченного расположения в пространстве. Для его существования необходимы такие условия:

- 1) наличие слоистой структуры мезогена;
- 2) наклон длинных осей молекул к плоскости смектического слоя;
- 3) хиральность молекул;

4) наличие в молекулы постоянного дипольного момента, который перпендикулярный к длинной оси молекулы;

5) отсутствие свободного вращения молекул вокруг длинных осей вследствие заторможенности соседними молекулами (отсутствие осесимметрии молекул).

Этим условиям удовлетворяют лишь хиральные смектики S^* , поэтому сегнетоэлектричество является их специфическим свойством. Классический пример – первый из синтезированных жидкокристаллических сегнетоэлектриков – ДОБАМБЦ (см. п. 6.2).

В пределах смектического слоя хирального смектика S^* длинные оси молекул ориентационно упорядоченные. Дипольный момент каждой молекулы жестко привязан к длинной оси, поэтому благодаря заторможенности вращения молекул вокруг длинной оси, диполи также ориентационно упорядоченные и лежат в смектической плоскости (рис. 6.10). Следовательно смектик S^* имеет спонтанную поляриза-

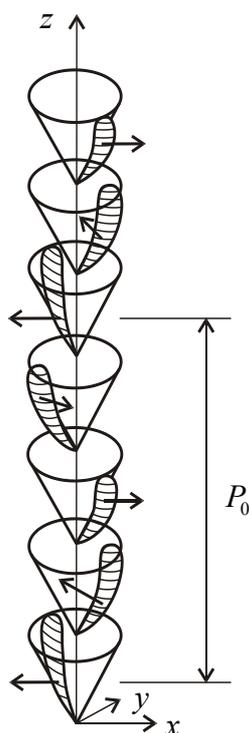


Рис. 6.10. Распределение ориентации директора и дипольного момента в хиральном смектике S^* . Жирными стрелками изображены дипольные моменты молекул

цию с макроскопическим вектором поляризации слоя P , который лежит в плоскости смектического слоя и перпендикулярный к длинной оси молекулы. Существование спонтанной поляризации дает основание рассматривать каждый смектический слой как плоский сегнетоэлектрический домен, аналогично объемным доменам в твердом сегнетоэлектрике. При переходе от одной смектической плоскости к другой директор вследствие хиральности молекул поворачивается, описывая образующую конуса, а проекция его на смектическую плоскость поворачивается совершенно аналогично директору холестерика, образуя спираль. Ось этой спирали перпендикулярна к смектической плоскости. Синхронно с поворотом директора в смектической плоскости поворачивается и макроскопический вектор поляризации P , который также образует спираль. Вследствие этого суммарный макроскопический дипольный момент образца равен нулю, и сегнетоэлектричество не проявляется. Для наблюдения сегнетоэлектрических свойств необходимо деформировать структуру внешними воздействиями (электрическим, механическим, тепловым). Лучше всего это сделать электрическим полем, приложенным перпендикулярно к оси спирали. Шаг спирали с повышением напряжения будет увеличиваться и при некотором его критическом значении спираль полностью раскрутится. Дипольные моменты всех слоев направятся в одну сторону, аналогично твердым сегнетоэлектрикам. Хиральные смектики раскручиваются электрическим полем значительно легче, чем холестерики. Если в холестерике электрическое поле действует лишь на диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon$ (наведенная поляризация), то в хиральных смектиках до этого механизма добавляется более эффективный – взаимодействие поля с постоянными упорядоченными диполями.

Поэтому критическая напряженность раскручивания спирали в хиральных смектиках со спонтанной поляризацией значительно ниже, чем в холестериках. Раскручивание спирали, поляризуя образец, существенно меняет также оптические свойства хиральных смектиков.

Оптические свойства хиральных смектиков C^* вследствие спиральной закрученности очень сходны оптическим свойствам холестериков,

хотя существуют и некоторые отличия. Как и холестерики, хиральные смектики являются периодическими структурами. Однако период изменения диэлектрических свойств в смектику C^* равняется шагу спирали P_0 , а не $P_0/2$, как в холестерике. Причиной этого является неэквивалентность направлений L и $-L$ вследствие полярности молекул. Типичные значения шага винта в реальных смектиках C^* составляют $1 \div 10$ мкм. Экспериментально подтверждены в хиральных смектиках все оптические эффекты, присущие периодическим структурам.

Хиральным смектикам присуще селективное отражение света, которое описывается условием Вульфа – Брегга. При нормальном падении света на хиральный смектик C^* наблюдается одна полоса брегговского отражения в полной аналогии с холестериками. При этом сохраняются и поляризационные закономерности. При наклонном падении света на хиральный смектик наблюдаются два порядка дифракционного отражения, в отличие от холестериков, в которых проявляется лишь максимум первого порядка. В большинства известных хиральных смектиков шаг винта (период структуры) больше длины световой волны видимого диапазона и сопоставим с длиной волны инфракрасного света, поэтому селективное отражение наблюдается в инфракрасном диапазоне.

В области селективного отражения света хиральные смектики имеют значительную оптическую активность, которая зависит от длины волны проходящего света. Она не уступает оптической активности холестериков и имеет такой же механизм. Удельный поворот плоскости поляризации света хиральными смектиками в области селективного отражения составляет или $2 \cdot 10^4 \div 3,5 \cdot 10^4$ град/мм и уменьшается с повышением температуры.

Как и холестерики, хиральные смектики являются одноосными системами с оптической осью, которая совпадает с осью спирали. Обычная ахиральная смектика C является двухосной, а спиральная закрученность переводит ее в одноосную.

Если слой хирального смектика разместить между стеклянными пластинами так, чтобы смектические слои были перпендикулярными

к стеклянным поверхностям, то в поляризованном свете наблюдается оптическая картина, напоминающая текстуру «отпечатков пальцев» в холестериков. По этой текстуре можно оценить шаг спирали хирального смектика. В клинообразных ячейках, заполненных хиральным смектиком с ориентацией смектических слоев, параллельной к поверхности стекла, можно наблюдать текстуру Кано – Гранжана, за которой также оценивают шаг винта P_0 . На этой текстуре линии дисклинаций соответствуют скачкообразному изменению угла закручивания спирали на 2π . Последние два опыта проводят, как правило, в инфракрасной области спектра.

Электрооптика хиральных смектиков. В хиральных смектиках C^* могут наблюдаться традиционные для нематиков и холестериков электрооптические эффекты. Наибольший интерес среди них представляют те, которые связаны с сегнетоэлектрическими свойствами. Действие электрического поля на хиральные смектики со спонтанной ориентацией постоянных диполей приводит к интересным электрооптическим эффектам, которые связаны с раскручиванием спиральной структуры смектика электрическим полем. Раскручивание спирали электрическим полем в хиральном смектике с дипольной упорядоченностью может происходить по двум разным механизмам: сегнетоэлектрическим, когда электрическое поле ориентирует молекулы так, чтобы дипольные моменты всех слоев были направлены по полю; и обычным для жидких кристаллов диэлектрическим механизмом, связанным с диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon$. Оба механизма могут реализовываться одновременно, но в большинстве случаев механизм ориентации молекул по полю за счет наличия спонтанной поляризации доминирует и второй механизм можно не учитывать. В любом случае механизмы раскручивания спирали можно экспериментально разделить на одном образце, используя электрические поля разных частот. На низких частотах основную роль играет спонтанная поляризация, тогда как на высоких частотах остается только диэлектрический механизм. Экспериментально раскручивание спиральной структуры исследуют в сегнетоэлектрическом режиме. А поскольку ди-

польный момент молекулы и ее длинная ось жестко связаны между собой, то это дает возможность с помощью электрического поля управлять оптической осью смектика, а следовательно, управлять световыми лучами, в т.ч. лазерными.

Раскручивание спирали хирального смектика C^* электрическим полем существенно влияет на изменения оптических свойств жидкого кристалла: одноосный смектик переходит в двухосный, исчезают селективное отражение света и оптическая активность. При раскручивании спирали электрическим полем в хиральном смектике наблюдается еще один интересный электрооптический эффект – дифракция света, управляемая электрическим полем.

Например, с целью наблюдения электрооптического эффекта в сегнетоэлектрическом смектике применяют такую схему. Между прозрачными электродами размещают хиральный смектик (ДОБАМБЦ) так, чтобы смектические плоскости были перпендикулярны к электродам. В электрическом поле выше порогового происходит раскручивание спирали с образованием двухосной смектики C , что приводит к изменению оптических характеристик. Эксперимент дает возможность с помощью поляризационного микроскопа непосредственно измерять шаг винта P_0 и его зависимость от электрического поля. Закономерности протекания этого электрооптического эффекта доказывают сегнетоэлектрическую природу исследуемого смектика.

Поворот диполей в сегнетоэлектрическом смектике является коллективным процессом, поэтому он происходит при низких напряжениях. Для наблюдения этих электрооптических эффектов нужны электрические поля на порядок меньшие, чем для традиционных электрооптических эффектов. В сегнетоэлектрическом режиме энергия тратится не на поляризацию образца, а лишь на поворот готовых ориентированных диполей, поэтому в этих электрооптических эффектах потребляются совсем небольшие мощности. В хиральных смектиках C^* выявлен эффект переориентации структуры действием электрического поля за время порядка единиц микросекунд, что расширяет возможно-

сти использования жидких кристаллов в средствах обработки и преобразования оптической информации.

Пьезоэффект в хиральном смектике. Макроскопическую поляризацию в хиральном смектике можно вызвать также механическим действием. Для этого достаточно частично раскрутить спиральную структуру с дипольной упорядоченностью механической деформацией путем сдвига одной из опорных стеклянных пластинок, между которыми размещен хиральный смектик. Если ось спирали перпендикулярна к плоскости стеклянных поверхностей, то при сдвиге верхней пластинки спираль несколько раскрутится, и возникнет нескомпенсированный макроскопический дипольный момент образца. При этом на электродах образуются электрические заряды, аналогично твердым пьезоэлектрикам. Их можно выявить по электрическому току, который возникает при замыкании электродов на прибор. При сдвиговой деформации существенно изменится также оптическое пропускание, если светить вдоль оси спирали. Этот эффект наблюдался на ДО-БАМБЦ. Открываются принципиальные возможности для поиска новых практических применений пьезоэффекта в жидких кристаллах.

Задания для самоконтроля

1. Объясните слоистую структуру смектиков с точки зрения межмолекулярного взаимодействия.
2. Какие типы деформаций возможны в смектиках?
3. Назовите наиболее типичные текстуры смектиков.
4. По каким признаками проводится классификация смектиков?
5. В чем состоит специфика наблюдения переходов Фредерикса в смектиках?
6. Объясните механооптический эффект в смектиках.
7. Назовите возможные применения смектиков.
8. Проанализируйте условия возникновения сегнетоэлектричества в хиральных смектиках C^* .

7. ЛИОТРОПНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

7.1. Основные физические свойства лиотропных жидких кристаллов

Наряду из термотропными жидкими кристаллами существует и другой класс мезогенов, которые распространены в природе и являются основой живой природы, – лиотропные жидкие кристаллы.

Лиотропные (греч. *λυο* – растворяю и *tropos* – направление) **жидкие кристаллы** – жидкие кристаллы, которые образуются при растворении некоторых органических веществ в полярных растворителях и существуют в ограниченном интервале концентраций.

Такие растворы анизотропны и по физическим свойствам подобны термотропным жидким кристаллам.

Если растворить одну или несколько разных компонентов, то образуются дву- или многокомпонентные лиотропные системы. Растворимыми компонентами могут быть такие биологические вещества, как липиды, белки, нуклеиновые кислоты и т.п. Лиотропные мезофазы могут образовывать растворы полимеров, в частности биологических. Растворимость органических веществ, из которых состоит живая материя, зависит от свойств растворителя. В лиотропной мезофазе биологического происхождения растворителем служит вода – один из самых важных компонентов живой материи. Так, тело человека приблизительно на 70% состоит из воды. Будучи полярной, она является хорошим растворителем для минеральных солей и других полярных (ионных) веществ, в т.ч. органических. Однако большинство органических веществ не полярные, поэтому в воде они не растворяются. Лиотропные мезофазы живой материи – это растворы некоторых органических веществ в воде, но растворимость здесь специфическая.

По внешнему виду лиотропные жидкие кристаллы не отличаются от термотропных мезофаз: они текучие, имеют анизотропию физических свойств, поэтому выразительно проявляют двойное лучепреломление. С помощью поляризационного микроскопа установлено, что они образуют текстуры, подобные текстурам термотропных жидких кристаллов. Отличить структуру лиотропного жидкого кристалла от термотропного удалось лишь методом рентгеноструктурного анализа. Структура лиотропной мезофазы значительно более сложная, чем термотропной. Будучи макроскопически однородной средой, лиотропные жидкие кристаллы являются микроскопически неоднородными (микрогетерогенными). Микрогетерогенность лиотропных жидких кристаллов состоит в образовании при растворении органических веществ разных регулярных или полурегулярных микроструктур, элементами которых являются шарики, цилиндрические трубки, пластинки, которые состоят из молекул растворенных компонентов раствора. Микроструктура лиотропной мезофазы определяется свойствами растворителя и растворенного вещества и зависит от концентрации раствора.

Как и в термотропной мезофазе, в лиотропных жидких кристаллах в небольших объемах удлиненные молекулы ориентируются почти параллельно, а центры масс молекул хаотически распределены в пространстве. Направление преимущественной ориентации молекул характеризуется единичным вектором – директором L . Функция распределения молекул по направлениям симметричная относительно директора, а направления L и $-L$ эквивалентные, то есть полярность структуры в лиотропных мезофазах отсутствует. Степень ориентационной упорядоченности молекул в лиотропных мезофазах, как и в термотропных, определяется параметром порядка S , который зависит от температуры и концентрации раствора. Зависимость S от температуры можно оценить с помощью приближенной теории самосогласованного молекулярного поля Майера – Заупе. Параметр порядка увеличивается с ростом концентрации раствора и снижением температуры. Лиотропный мезоморфизм реализуется при высоких концентрациях раствора и низких температурах. Если концентрация более низ-

кая чем критическая или температура более высокая чем критическая, лиотропная мезофаза не образуется – раствор становится изотропным.

С наличием отличного от нуля параметра ориентационного порядка S связано существование анизотропии макроскопических свойств лиотропных жидких кристаллов. Например, связь анизотропии магнитной восприимчивости с параметром S задается формулой (1.2). Аналогичные соотношения существуют и для анизотропий других макроскопических характеристик лиотропных жидких кристаллов: показателя преломления n , диэлектрической проницаемости ε , вязкости η и др.

Хотя структура лиотропных жидких кристаллов, в отличие от термотропных, является микрогетерогенной, их физические свойства очень близкие к аналогичным свойствам термотропных мезофаз. Так, лиотропным жидким кристаллам присуща статическая упругость кручения – сугубо жидкокристаллическое свойство. Под действием момента кручения в лиотропных жидких кристаллах возникает не течение, как в жидкости, а конечная упругая деформация кручения. Кроме того, упругая энергия лиотропных жидких кристаллов, как и термотропных, описывается тремя модулями упругости Франка. Эти модули в лиотропных жидких кристаллах на один или два порядка меньшие, чем в термотропных. Аналогично термотропным жидким кристаллам специфической является также вязкость лиотропных мезофаз. Отличием от термотропных, которое связано с особенностями структуры, является наличие в них одно-, дву- и трехмерной пространственной периодичности. Одномерная периодичность присуща ламелярной структуре, двумерная – гекса- и тетрагональной, трехмерная – кубической.

Текучесть, анизотропия свойств и специфическая упругость жидких кристаллов объясняют их высокую чувствительность к внешним воздействиям – температуры, механического действия, примесей, внешних полей и т.п. Жидкие кристаллы существуют в ограниченном интервале температур в окрестности комнатной температуры. Они могут самоорганизовываться в разные упорядоченные структуры и легко менять их в зависимости от внешнего окружения. Мезофаза

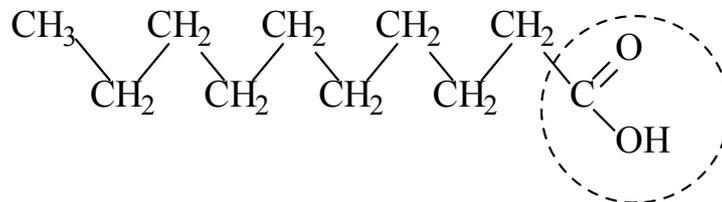
имеет уникальные оптические свойства, наиболее характерным из которых является двойное лучепреломление (оптическая анизотропия) и высокая оптическая активность (способность вращать плоскость поляризации света), если молекулы жидкого кристалла хиральные.

7.2. Структура двухкомпонентных лиотропных жидких кристаллов

Основой структуры всех лиотропных жидких кристаллов, как и термотропных, являются, упорядоченно расположенные удлинённые молекулы. Однако удлинённые молекулы лиотропных жидких кристаллов по сравнению с молекулами термотропных мезофаз имеют существенное отличие – они состоят из двух частей: полярной с постоянным дипольным моментом и неполярной в виде длинной гибкой углеводородной цепочки (иногда двух цепочек). Полярная группа молекул хорошо растворяется в воде, поскольку ее молекулы также полярные. Ее называют *гидрофильной* (греч. *hydōr* – вода и *phileo* – люблю). Неполярная часть молекулы в воде не растворяется, поэтому ее называют *гидрофобной* (греч. *hydōr* – вода и *phobos* – страх), или *липофильной* (греч. *lipos* – жир и *phileo* – люблю). Липофильные молекулы хорошо растворяются в органических растворителях (в т.ч. в жире) и не растворяются в воде. Молекулы лиотропных жидких кристаллов состоят с гидро- и липофильной частей, поэтому их называют *амфифильными* (греч. *amphi* – с двух сторон и *phileo* – люблю), а вещества с такими молекулами – амфифилами.

Существует большое количество амфифилов, которые могут образовывать лиотропные мезофазы. Наиболее распространенными из них являются жирные кислоты, а также липиды, то есть жиробразные вещества, которые входят в состав всех живых клеток и играют важную роль в жизнедеятельности организмов. Среди липидов нужно выделить холестерин и образованные с жирными кислотами его эфиры, а также фосфолипиды, в частности лецитин. Наиболее простое строение имеют амфифильные молекулы монокарбоновых кислот с

общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$. В них полярная группа CO_2H соединена с более или менее длинной неполярной цепью C_nH_{2n+1} . Например, структурная формула декановой (каприновой) кислоты ($n = 10$) такая:



Схематически амфифильную молекулу изображают в виде кольца (гидрофильная головка), соединенного с волнистым «хвостом» (гидрофобная часть). Примерами гидрофильных фрагментов могут также быть: $—CO_2Na$, $—CO_2K$ и др.

Поведение амфифильной молекулы при контакте с водой определяется диполь-дипольным взаимодействием гидрофильного фрагмента с полярными молекулами воды и дисперсионным взаимодействием углеводородных цепей, вытолкнутых ею. Растворитель (вода) «растворяет» лишь гидрофильный фрагмент амфифильной молекулы, не принимая ее гидрофобной цепи. Поэтому растворение амфифильных молекул в воде в классическом понимании не происходит: гидрофильная головка «растворяется» лишь в поверхностном слое воды, а гидрофобной углеводородной цепочки вода не принимает, поэтому она устанавливается перпендикулярно к ее поверхности. Такое «растворение» целесообразнее было бы назвать гидратацией.

Если концентрация амфифильных молекул (концентрация раствора) достаточна для покрытия всей свободной поверхности растворителя полярными головками молекул амфифила, то образуется поверхностный мономолекулярный ориентированный слой амфифильных молекул, который называют *липидным* (рис. 7.1). Следовательно, механизм упорядоченности липидного слоя в мезоморфной фазе является результатом двойной природы взаимодействия амфифильных молекул с водой. Существуют методики перенесения липидного слоя из поверхности воды на твердую поверхность. Такие мономолекулярные ориентированные слои на твердой поверхности называют лен-

гмюровскими пленками, которые составляют основу современной молекулярной электроники.

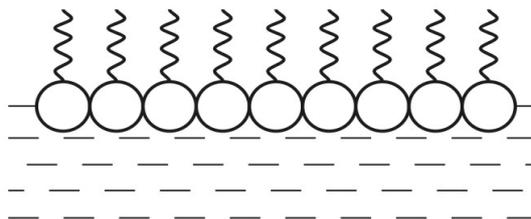


Рис. 7.1. Мономолекулярный липидный слой на поверхности воды

Если свободной поверхности воды не хватает для всех молекул амфифила, то дополнительную поверхность полярные головки «ищут» в водных пузырьках внутри жидкости, располагаясь относительно этой поверхности аналогично – головками к воде. Энергетически более выгодной будет сферическая форма пузырька, которая имеет минимальную поверхность. В этом случае с амфифильных молекул образуется сферическая упорядоченная структура, которую называют *мицеллой* (лат. *mīsa* – крупинка). Полярные головки амфифильных молекул у обычной сферической мицеллы покрывают внутреннюю поверхность сферы, контактируя с водой, а неполярная цепь повернута внутрь пузырька (рис. 7.2, а). Размеры сферических мицелл имеют порядок 100 \AA . При увеличении концентрации раствора они образуются до тех пор, пока не займут весь объем раствора, образовав плотную упаковку.

Для сферических мицелл такой упаковкой будет кубическая грани- или объемноцентрированная. Следовательно, сферические мицеллы становятся строительными блоками, с которых образовывается лиотропный жидкий кристалл. Пространство между мицеллами заполняется тонкой прослойкой воды. Образована кубическая решетка с дальним трехмерным трансляционным порядком – это лиотропный жидкий кристалл. Такая высокоупорядоченная структура текучая, как и жидкость, но вследствие высокой степени симметрии (сферические мицеллы, кубическая решетка) является оптически изотропной. Это

исключение, когда жидкий кристалл, как высокоупорядоченная жидкость, не проявляет двойного лучепреломления, характерного для всех жидких кристаллов. Кубическую структуру лиотропного жидкого кристалла с трехмерным трансляционным порядком подтвердил рентгеноструктурный анализ.

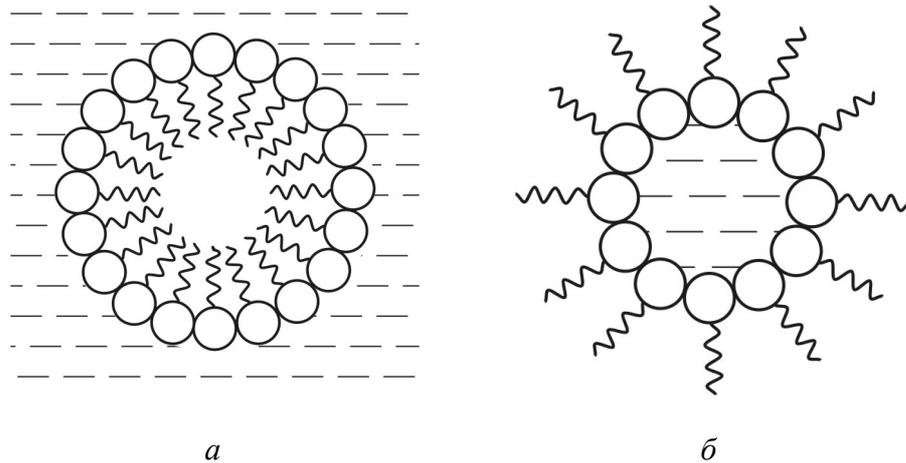


Рис. 7.2. Схематическое изображение сферических мицелл (а – обычная; б – инвертированная)

Если дальше увеличивать концентрацию раствора, то дополнительную свободную поверхность гидрофильные фрагменты амфифильных молекул «будут искать» в цилиндрических объемах внутри воды, которые имеют большую свободную поверхность. Образуются цилиндрические мицеллы неопределенной длины, которые могут быть или открытыми, или закрытыми. Полярные головки амфифильных молекул у обычной цилиндрической мицеллы покрывают внутреннюю поверхность цилиндра, а неполярные цепи повернуты внутрь цилиндра (рис. 7.3). Перестройка структуры с увеличением концентрации раствора будет происходить до тех пор, пока цилиндрические мицеллы не заполнят весь объем раствора. Плотная упаковка цилиндрических мицелл соответствует гексагональной структуре с двумерным дальним трансляционным порядком. При такой упаковке каждая цилиндрическая мицелла окружена шестью аналогичными цилиндрами, которые являются строительными блоками для образования гексагональной кристаллической решетки (рис. 7.4). Пространство между

цилиндрическими мицеллами заполнено тонкой прослойкой воды. Эта высокоупорядоченная структура текучая и оптически анизотропная с оптической осью, направленной вдоль оси цилиндров. В ней наблюдается сильное двойное лучепреломление. Согласно классическому определению мезофазы такая структура является типичным лиотропным жидким кристаллом.

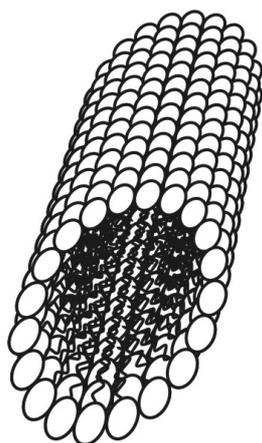


Рис. 7.3. Схематическое изображение цилиндрической мицеллы

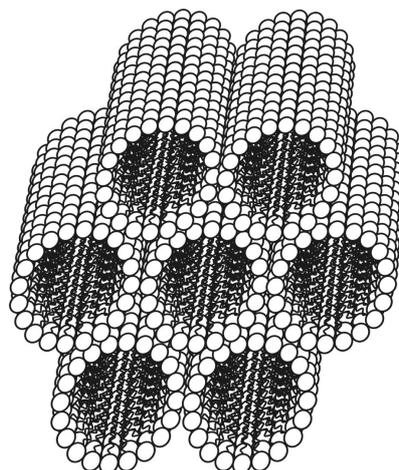


Рис. 7.4. Гексагональная упаковка цилиндрических мицелл в лиотропной мезофазе

Перестройка структуры будет продолжаться и в случае дальнейшего роста концентрации раствора. Свободная поверхность для полярных фрагментов амфифильных молекул увеличится вследствие формирования слоистой структуры, когда цилиндры развернутся в плоские поверхности по всему объему раствора. Образуются двойные слои амфифильных молекул, разделенные тонкими прослойками воды (рис. 7.5). В бимолекулярных слоях углеводородные «хвосты» молекул амфифила повернуты навстречу друг другу, а полярные головки – к прослойкам воды. Толщина бимолекулярных слоев приблизительно равняется двойной длине молекулы и составляет $50 \div 100 \text{ \AA}$.

Слоистую структуру лиотропных жидких кристаллов называют *ламелярной*. Энергетически она наиболее выгодная, поэтому и наиболее стойкая, и реализуется в широком интервале концентраций амфифила в воде. Она чаще всего встречается среди лиотропных жидких

кристаллов. Ламелярная структура лиотропных жидких кристаллов практически совпадает со структурой термотропных смектического типа. Слоистую структуру имеет раствор мыла ($C_nH_{n+1}CO_2K$) в воде, а структура мыльной пленки состоит из двух слоев упорядоченных амфифильных молекул, разделенных тонкой прослойкой воды (рис. 7.6).

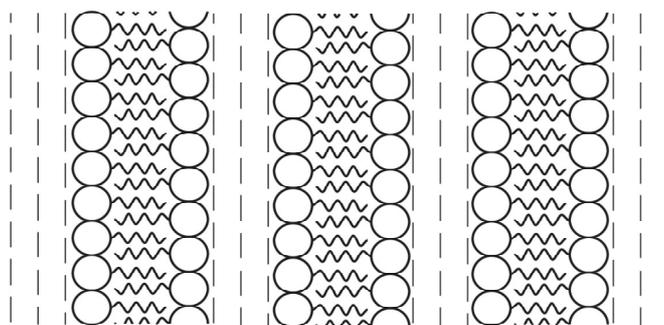


Рис. 7.5. Ламелярная структура лиотропной мезофазы

Если воды в растворе останется мало, то могут образоваться *инвертированные мицеллы* – вывернутые относительно обычных мицелл. В этом случае воду уже нельзя считать растворителем – она заполняет внутренний объем цилиндрических или сферических мицелл, а полярные фрагменты амфифильных молекул ориентированы внутрь мицеллы (см. рис. 7.2, б). Такие растворы трудно назвать жидкими кристаллами. При полном испарении воды из раствора может образоваться слоистый твердый кристалл амфифила. Инвертированные мицеллы можно получить и при меньших концентрациях, если растворять амфифилы в органических растворителях, тогда прослойки между инвертированными мицеллами заполняются органическим растворителем.

Теоретически лиотропный жидкий кристалл в зависимости от концентрации способен переходить через все рассмотренные выше структуры, которые можно считать отдельными типами мезофаз. В самом деле, реальным лиотропным жидким кристаллам, как и термотропным, присущий *полиморфизм* – свойство существовать в нескольких модификациях мезофазы. Параметром, который определяет фазовые переходы в лиотропных жидких кристаллах, является кон-

центрация. Температура также влияет на фазовые переходы, но она не является определяющим параметром, к тому же иногда даже разрушает мезофазу. Надмолекулярная структура лиотропных мезофаз зависит также от свойств растворителя и молекулярного строения амфифильных молекул. Например, водный раствор фосфолипидов не может образовывать мицеллярные структуры. Это обусловлено тем, что молекулы фосфолипидов имеют по две гидрофобных цепочки, присоединенные к одной гидрофильной головке. Из таких молекул мицеллы не формируются из-за геометрического фактора – гидрофобные цепочки не вмещаются в объеме мицеллы. Поэтому фосфолипиды образуют разные по форме двойные слои, разделенные тонкими прослойками воды. Замкнутые структуры, образованные двойными слоями, называют липосомами (рис. 7.7). Как фосфолипиды, так и липосомы, играют важную роль в живой природе. Липосомы близки по структуре к биологическим мембранам.

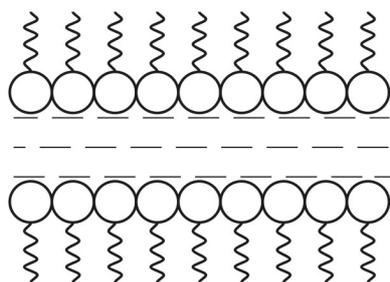


Рис. 7.6. Схематическое изображение структуры мыльной пленки

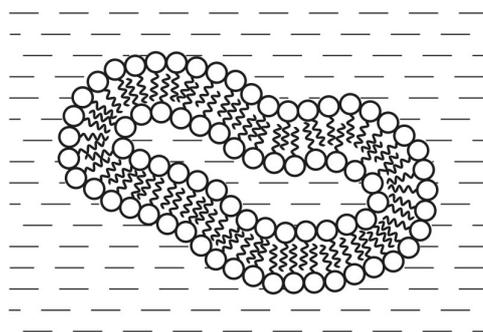


Рис. 7.7. Структура одного из типов липосом

Мицеллы и другие надмолекулярные агрегаты лиотропных мезофаз вследствие теплового движения постоянно меняют свою форму и взаимное расположение, поэтому не являются жесткими геометрическими объектами. Они представляют собой статистические образования, но имеют высокую степень стабильности, которая легко меняется с изменением внешних условий (температуры, концентрации и др.).

7.3. Жидкие кристаллы как элементы живой материи

В ряде биологических структур, от которых зависит жизнь на Земле, были выявлены свойства, аналогичные к жидкокристаллическим: они лабильные (подвижные), сверхчувствительные к внешним раздражителям, способные «самозалечиваться», выявляют двойное лучепреломление и оптическую активность. Биологические процессы в таких структурах происходят в узком температурном интервале, близком к комнатной температуре. Это лишь внешняя формальная аналогия между биологическими объектами и жидкими кристаллами. Однако современные исследования показывают, что жидкие кристаллы весьма распространены в живой природе и служат ее основой. Они относятся к структурным образованиям многих биологических объектов и играют решающую роль в жизненных процессах. Жидкие кристаллы входят в состав основных веществ мозга, мышц, крови, органов зрения, белков костей и сухожилий, миелиновых оболочек нервных волокон, мембран биологических клеток, сперматозоидов, вирусов и других биологических структур. Мезофазу может образовывать биологическое вещество ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) – носитель наследственной информации живого организма.

Биологические объекты живого мира сложные по строению, поэтому их структуру и механизмы функционирования только начинают изучать. Для исследования биологических структур в научных лабораториях используют тот же арсенал физических методов, что и для исследования жидких кристаллов: поляризационно-микроскопический и рентгеноструктурный анализы, электронную и атомную микроскопию и т.п. Исследования с помощью поляризационного микроскопа выявили в структурах живых организмов двойное лучепреломление, которое является наиболее характерным признаком жидкокристаллического состояния. Комплексные современные исследования показали, что функционально важные биологические структуры живых организмов находятся в жидкокристаллическом состоянии и в будущем биологические

процессы в живых организмах (сокращение мышц, передача нервных импульсов, функционирование клеточных мембран, механизмы работы рецепторов органов чувств и др.) можно будет объяснить на основе теорий и моделей, разработанных для жидких кристаллов.

Первоосновой живой природы являются клетки – наименьшие биологические образования, из которых построен живой мир (от простейших микроорганизмов до человека). Клетки разных организмов различаются как по сложности строения, так и по форме и размерам, но все они образованы из одинаковых структурных элементов: ядра и биологической мембраны, которая его окружает. В ядре клетки содержатся органеллы – биологические структурные образования, которые отвечают за важные функции клетки. Все органеллы отделены от внутриклеточной жидкости биологическими мембранами.

На сегодня установлены основные функции клетки как самоорганизованной и самовоспроизводимой динамической системы: обмен веществ; обеспечение различных биосинтезов; осуществление регуляторных механизмов всех биологических процессов; генерация и трансформация энергии, необходимой для жизнедеятельности организма, его роста и самовоспроизведения; сохранение генетической информации, которая обеспечивает наследственные признаки каждого организма, и др. Характерным свойством живой клетки является ее активная реакция на внешние воздействия: свет, звук, температуру, гравитационные и электромагнитные поля, химические вещества окружающей среды и т.п. Ключевую роль в обеспечении всех жизненно важных процессов, которые происходят в клетке, играют биологические мембраны, поэтому изучение её структуры и биофизических процессов важно с точки зрения установления механизмов жизнедеятельности организмов.

Структуру, свойства и механизмы функционирования биологических образований непосредственно исследует молекулярная биология – область науки, которая граничит с физикой, химией и биологией. Благодаря объединению усилий ученых разных научных направлений она раскрыла многие тайны живой природы. Но механизмы би-

ологических процессов, обеспечивающих жизнедеятельность организмов, на сегодня не совсем ясны. Однако установлено, что ряд структурных элементов клеток находятся в жидкокристаллическом состоянии, а именно в лиотропной мезофазе.

Интересным является физический аспект проблемы, когда биологические системы рассматривают с точки зрения принципов их надмолекулярной организации, то есть как жидкокристаллические структуры. Такой подход при объяснении механизмов биологических процессов даст возможность использовать хорошо исследованные физические свойства мезофазы (надмолекулярную структуру, подвижность, анизотропию, специфическую упругость), методы исследований и теоретические подходы физики жидких кристаллов как развитой области современной физики. Жидкие кристаллы являются уникальными модельными системами для ряда биологических структур. Это дает основания надеяться на прогресс в понимании биологических процессов на клеточном и молекулярном уровнях.

Используя физические модели и современные достижения физики жидких кристаллов, ученые уже приблизились к пониманию и объяснению механизмов функционирования некоторых биологических структур: «самозалечивания» мелких пор в мембранах, сокращения мышц, распространения нервных импульсов, действия ионного насоса и др.

Примером использования жидкокристаллического аспекта строения и функционирования биологических структур является биологическая мембрана. Ее реальное строение и механизмы функционирования, сложные и недостаточно изучены. Однако современными физическими методами удалось установить состав и структуру мембраны и искусственно создать ее модель из липидов, воды и белков в виде ламинарного образования, которое может выполнять некоторые функции природных биологических мембран. Для смоделированных искусственных мембран использовали фосфолипиды, выделенные из биологических структур. Такая искусственная мембрана по структуре напоминает липосомы – замкнутые двойные слои фосфолипидов, ко-

которые находятся в лиотропной мезофазе и являются антиподом мыльной пленки.

Рентгеновские и электронно-микроскопические исследования подтвердили, что основой биологической мембраны является тонкий ($\sim 80 \text{ \AA}$) двойной слой, который состоит с фосфолипидов, воды и белков. Молекулы фосфолипидов подвижные в пределах двойного слоя и имеют высокую ориентационную упорядоченность при отсутствии трансляционного порядка. В поляризованном свете мембраны проявляют двойное лучепреломление. Это доказывает, что биологическая мембрана находится в мезоморфном фазовом состоянии, то есть является лиотропным жидким кристаллом. Мезоморфное состояние является идеальным для протекания биологических процессов: оно лабильно, чувствительно к внешним воздействиям, легко поглощает или пропускает вещества разной структуры и др. Мембрана в мезоморфном состоянии быстро реагирует на внутриклеточные процессы и на процессы, которые происходят в окружающей среде. Молекулы белков по-разному вмонтированы в двойной слой: они могут быть на поверхности, погружаться или даже пронизывать его. Белковые молекулы, будучи большими за размерами, в двойном слое малоподвижны. Они служат катализаторами биохимических процессов и выполняют другие функции. Жидкокристаллическую модель мембраны приведено на рис. 7.8.

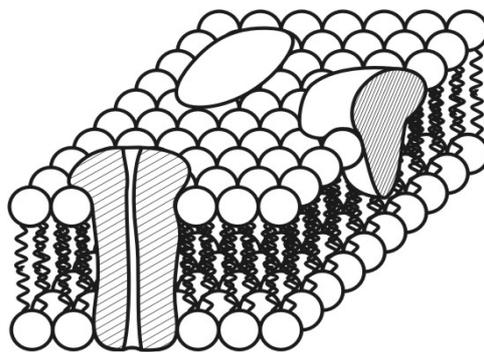


Рис. 7.8. Схематическая модель биологической мембраны

Выяснены наиболее важные функции биологических мембран. Как механическая оболочка, которая защищает ядро клетки и удержи-

вает его в определенном объеме, мембрана играет роль электрического изолятора клетки. Она также является фильтром, который регулирует введение в клетку или вывод из нее в окружающую среду разных веществ, в т.ч. ионов (K^+ , Na^+), а также играет роль ионного насоса (натриево-калиевого). Мембраны способны «узнавать» свои клетки и отчуждать другие, захватывать и поглощать необходимые структуры. Мембраны нервных клеток играют решающую роль в процессе распространения электрических импульсов нервными волокнами. Мембраны, будучи полупроницаемыми барьерами для разных веществ, делят клетку на отсеки и регулируют процессы обмена веществ. Биологические мембраны имеют важное значение для многих других процессов, которые происходят в клетках. Принципиально то, что мембрана выполняет все свои функции, когда находится в жидкокристаллическом состоянии. При кристаллизации (отвердевании) мембраны, вызванной, например, снижением температуры, она прекращает осуществлять свои функции.

Связь между строением живой материи и жидких кристаллов прослеживается и на других биологических структурах. Одним из первых образований живых организмов, в котором выявлено лиотропную мезофазу, были миелиновые оболочки – двойные трубки, которые окружают нервные волокна и другие биологические объекты. В поляризованном свете миелиновые оболочки проявляют сильное двойное лучепреломление. Рентгеноструктурным анализом было установлено, что они имеют гексагональную структуру с инвертированными мицеллами, то есть являются высокоупорядоченными структурами и состоят из бимолекулярного слоя радиально ориентированных липидных молекул и концентрических слоев белка. Удалось смоделировать структуры, аналогичные миелиновым оболочкам. Растворенные в воде фосфолипиды под действием ультразвука образуют липосомы, которые являются жидкокристаллическими системами и очень похожи на миелиновые фигуры нервных волокон.

Жидкокристаллическую структуру имеют *специализированные рецепторы* – приемники зрительной, слуховой и другой информации,

которые не только улавливают, переносят и сохраняют энергию, но и превращают её. Например, световая энергия может трансформироваться в химическую, электрическую или механическую. Самые важные для жизни на Земле фоторецепторы – преобразователи солнечной энергии. Они не только выполняют зрительную функцию, но и осуществляют фотосинтез. Светопоглощающее вещество при фотосинтезе – хлорофилл. Поляризационно-микроскопический анализ и электронно-микроскопические исследования показали, что хлорофилл в живых клетках проявляет двойное лучепреломление и имеет ламелярную структуру, то есть является лиотропным жидким кристаллом.

Зрительная функция фоторецепторов осуществляется с участием палочек и колбочек сетчатки глаза. Экспериментальные исследования показывают, что элементы этих структур проявляют двойное лучепреломление и являются высокоупорядоченными образованиями, которые состоят из липидов и белков, организованных в ламелярные слои толщиной приблизительно 250 \AA . Эти слои разделены прослойками воды.

Ламелярные жидкокристаллические структуры входят в состав роговицы глаза. Оптические и электронно-микроскопические исследования показали, что эти биологические структуры являются закрученными и по оптическим свойствам напоминают холестерические жидкие кристаллы. Шаг их спирали соответствует длине волны видимого света. Закрученность ламелярных структур связана с несимметричностью удлиненных молекул, которые образуют эти структуры.

Двойное лучепреломление в поляризованном свете проявляют мышечные волокна. Рентгеноструктурные исследования доказывают, что структура мышечных клеток может находиться в нескольких жидкокристаллических фазовых состояниях и подобна структуре смектических жидких кристаллов. Жесткость мышечным волокнам при сокращениях для передачи сил и статических моментов придает жидкокристаллическая решетка.

Чтобы понять механизмы процессов в биологических структурах, имеющих определенную упорядоченность и ярко проявляющие жид-

кокристаллические свойства, необходимы дальнейшие исследования. Однако самый важный результат проведенного сравнения лиотропных жидких кристаллов с биологическими структурами заключается в том, что в их строении и свойствах есть много общего. Ряд свойств присущи как лиотропным жидким кристаллам, так и живым организмам: высокая чувствительность к внешним воздействиям, ориентационная упорядоченность структурных элементов и связана с ней анизотропия свойств, стабильность этой упорядоченности (даже в состоянии течения).

Лиотропные жидкие кристаллы состоят из тех же компонентов, что и живые организмы – из биологических молекул (липиды, белки, нуклеиновые кислоты и др.). Для многих биологических структур характерна закрученность надмолекулярной структуры, подобно закрученности структуры холестерических жидких кристаллов. Многие биологические молекулы (белков, РНК, ДНК и др.) имеют форму спиралей, а вещества с такими молекулами могут находиться в жидкокристаллическом состоянии. Биомолекулы живых организмов синтезируются в естественных условиях, но их синтез осуществлен и в лабораторных условиях. Биомолекулы, будучи амфифильными, имеют уникальную способность образовывать в водных средах ориентированные моно- и бимолекулярные слои в составе клеточных жидкокристаллических структур. Так формируются структуры биологических мембран, миелиновых фигур и других биологических образований. В лабораторных условиях созданы искусственные биологические структуры на основе лиотропных жидких кристаллов, которые подобны за строением аналогичным природным биологическим структурам и выполняют некоторые их функции. Подвижные структуры с ориентационной упорядоченностью является идеальной средой для протекания биологических, биофизических, биохимических или химических процессов, которые и обеспечивают самовоспроизведение и рост живых клеток.

7.4. Жидкие кристаллы и патология живого организма

Условием нормальной жизнедеятельности организма является стабильность функционирования биологических структур, которые обеспечивают условия саморегуляции обменных процессов в живых клетках. Практически все биохимические процессы, которые осуществляются в живых клетках и обеспечивают организм веществами и энергией, необходимыми для его жизнедеятельности, роста и самовоспроизведения, происходят и в структурах с жидкокристаллическим упорядочением. Поэтому изменение липидного состава биологических мембран, структурная перестройка мезофазы, кристаллизация отдельных компонент биологических систем будут причинами изменения текучести и упругих характеристик мезофазы, что нарушает саморегуляцию обмена веществ и приводит к патологическим изменениям в живом организме. Изменение свойств мембран при патологии зависит также от содержания воды в мезофазе.

В норме липиды локализуются лишь в мембранах и имеют жидкокристаллическую структуру. В патологии липидная фракция может переходить в саму клетку, что нарушает процессы транспорта ионов сквозь мембрану. Выход липидов из бимолекулярного слоя мембраны нарушает ее селективную проницаемость и может вызвать развитие патологических состояний, даже гибель клетки. Изменение фазового состава мембран эритроцитов приводит к анемии, лейкозу, бронхиальной астме, гипертонической болезни и других заболеваний. При патологии может меняться форма эритроцитов, которая сопровождается потерей жидкокристаллическости вещества мембраны и делает ее нестабильной.

Процессы трансформации лиотропной мезофазы, обусловленные изменением температуры или уменьшением концентрации воды, также играют определенную роль в возникновении патологических процессов в живых организмах, например, при атеросклерозе или желчнокаменной болезни, образовании опухолей, в процессах старения. Экспериментально было установлено, что в атеросклеротических по-

ражениях содержатся холестерин, его эфиры и фосфолипиды, но большинство отложений на артериальных стенках составляют эфиры холестерина, которые являются термотропными жидкими кристаллами. Атеросклеротические бляшки находятся в жидкокристаллическом состоянии. В лабораторных условиях, исследуя четырехкомпонентные системы (холестерин, эфиры холестерина, лецитин, вода), ученые смоделировали процессы, которые происходят при атеросклерозе. По результатам исследований установлено, что на ранних стадиях болезни атеросклеротические изменения могут быть обратимыми, если подобрать соответствующий растворитель для холестерина и его эфиров. Есть положительные результаты относительно возможности лечения атеросклероза лечебными средствами. Так, введение олеиновой кислоты содействует растворению атеросклеротических бляшек.

Жидкокристаллическую фазу было выявлено в желчи человека. В процессе исследования выяснили, что наличие жидких кристаллов является первым признаком желчнокаменной болезни. При определенных условиях из жидкокристаллической фазы могут образовываться твердые кристаллы моногидрата холестерина.

Некоторые болезни организма являются следствием структурных изменений клетки. Прослеживается связь между разными заболеваниями и жидкокристаллическим состоянием биологических структур клетки. С изменением ориентационной упорядоченности меняется ход биохимических реакций в клетке, что может привести к неконтролируемому росту злокачественных клеток.

С изменением концентрации воды в лиотропной мезофазе биологических структур могут происходить обратимые преобразования: ламелярная структура ↔ гексагональная ↔ кубическая ↔ мицелярная ↔ истинный раствор. С такими преобразованиями связывают процесс старения организма. Механизм старения состоит в структурных изменениях мезофазы в живом организме. Упрощенное представление об этом процессе связывают с уменьшением концентрации воды в клетке, что сопровождается переходом гексагональной структуры в ламелярную, потом – в кристаллическую; предполагают, что во

время старения происходит изменение мембран в сторону увеличения их кристалличности. Следовательно процесс старения можно замедлить, меняя степень гидратации химическим способом.

Следовательно, использование представлений о жидкокристаллическом состоянии некоторых биологических структур и изучение процессов в них имеют важное значение для понимания природы многих заболеваний живых организмов и установления рациональных путей их лечения.

7.5. Лиотропные жидкие кристаллы как электрооптические материалы

Биологические структуры являются упорядоченными системами, и по структурной организации их можно причислить к лиотропным жидким кристаллам. Достижения физики жидких кристаллов эффективно используют в биологии.

Вода – не единственный растворитель для получения лиотропных жидких кристаллов и не наилучший для их использования в разных электрооптических преобразователях. Она имеет относительно высокую электропроводность, которая ограничивает применение таких кристаллов в дисплеях. Для этого разработаны и исследованы более сложные структуры типа композиционных систем, в которых растворителем служит нематический жидкий кристалл, а растворенным веществом – микро- и макроскопические примеси разной природы. Анизотропный растворитель устанавливает для растворенных примесей свой ориентационный порядок и может менять их ориентацию действием внешнего поля. Простейший пример таких систем – эффект «гость – хозяин», когда небольшая концентрация молекул красителя дает возможность «переключать» цвета действием электрического поля.

Ныне созданы более сложные системы, в которых молекулы красителя в жидком кристалле ассоциируют путем самоорганизации в палочкообразные агрегаты, которые затем образуют жидкокристаллическую структуру нематического типа с дальним ориентацион-

ным порядком. В этих системах проявляются общие принципы самоорганизации материи. На их основе искусственно созданы новые жидкокристаллические материалы – лиотропные хромонические жидкие кристаллы, в которых строительными блоками являются не отдельные молекулы, а палочкообразные агрегаты. Структуру и свойства таких жидких кристаллов можно регулировать подбором соответствующих компонент. Формированию палочкообразных агрегатов содействует структура молекул, из которых они образуются, – плоская молекула из жестким полиароматическим центральным ядром и полярными группами на периферии. Такие агрегаты существенно отличаются от мицелл, сформированных амфифильными молекулами. Лиотропные хромонические жидкие кристаллы создают на основе красителей, нуклеиновых кислот, антибиотиков и других веществ. Такие жидкокристаллические структуры являются перспективными как новые оптические материалы для современных технологий и новых практических применений жидких кристаллов.

Задания для самоконтроля

1. Дайте сравнительную характеристику свойств лиотропных и термотропных жидких кристаллов.
2. Объясните специфику строения амфифильных молекул – основы для образования лиотропных жидких кристаллов.
3. Опишите механизм образования надмолекулярных структур (мицелл, ламелярных структур и др.) в лиотропных мезофазах.
4. От чего зависят полиморфные превращения в лиотропных жидких кристаллах?
5. Охарактеризуйте надмолекулярное строение лиотропных жидких кристаллов.
6. Какие свойства биологических структур доказывают их жидкокристаллическую природу?
7. Опишите современные представления о строении и функционировании биологических мембран.

8. Назовите биологические структуры, в которых выявлена жидкокристаллическая фаза.
9. Какие структурные изменения, связанные с жидкокристаллическостью биологических объектов, могут приводить к патологическим изменениям в живом организме?
10. С какими превращениями в жидкокристаллической структуре биологических объектов связывают процесс старения организма?

8. ПОЛИМЕРНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

8.1. Сущность и свойства полимерных жидких кристаллов

В 70-е годы XX ст. химики синтезировали и начали интенсивно исследовать полимерные жидкие кристаллы. Это название еще более противоречивое, чем термин «жидкие кристаллы». Однако оно не вызвало возражений, поскольку выработанная для низкомолекулярных жидких кристаллов терминология стала общепризнанной и ее начали использовать также для полимерных материалов с аналогичными свойствами. Поэтому наряду с названием «полимерные жидкие кристаллы» («жидкокристаллические полимеры») употребляют такие термины, как «мезофаза», «мезоморфное состояние», «мезоген» и др.

Полимерные жидкие кристаллы – высокомолекулярные соединения, которые, будучи текучими, имеют спонтанную анизотропию физических свойств.

По физическим свойствам и внешним признакам полимерные жидкие кристаллы подобны обычным. При нагревании они плавятся в несколько стадий. Белый порошок полимера при определенной температуре T_k превращается в мутную жидкость, которая при более высокой температуре T_i переходит в прозрачную жидкость. При наблюдении в поляризационный микроскоп в скрещенных поляроидах этот полимер в интервале температур ($\Delta T = T_i - T_k$) проявляет оптическую анизотропию: наблюдаются подвижные анизотропные текстуры, аналогичные текстурам низкомолекулярных жидких кристаллов. При температурах более высоких чем T_i , жидкость становится прозрачной и изотропной. Мезофазы, образованные при плавлении полимеров, называют *термотропными полимерными жидкими кристаллами*. Ме-

зоморфное состояние полимеров можно реализовать и в растворах. Тогда их называют *лиотропными полимерными жидкими кристаллами*.

Высокомолекулярные соединения в мезоморфном состоянии проявляют уникальные свойства низкомолекулярных мезофаз. В полимерных жидких кристаллах выявлены почти все типы мезофаз, известные среди низкомолекулярных мезогенов (нематические, холестерические и большинство типов смектических мезофаз), и все типы фазовых переходов, характерных для жидких кристаллов. В некоторых полимерных мезогенах из несколькими мезофазами фазовый переход «смектик – нематик» считают фазовым переходом второго рода. Все полимерные жидкие кристаллы чувствительны к внешним полям – электрическим и магнитным, способны образовывать высокоориентированные структуры под их действием. В них можно реализовать основные электро- и магнитооптические эффекты. В холестерических полимерных жидких кристаллах наблюдаются селективное отражение света и оптическая активность.

Наиболее доступным и наиболее распространенным методом исследования полимерных мезофаз, как и классических жидких кристаллов, является метод поляризационно-микроскопического анализа. В полимерных жидких кристаллах определенного типа, как и у низкомолекулярных аналогов, выявлены характерные текстуры классического типа, анализ которых дал возможность идентифицировать типы мезофаз и исследовать фазовые преобразования с изменением температуры. В полимерных нематиках наблюдается наиболее характерная для нематиков шпирен-текстура с четко выделенными ядрами, от которых отходят нитевидные образования разной формы, а также марморная текстура. В полимерных холестериках – текстура «отпечатков пальцев» или характерная для классических холестериков текстура «маслянистых бороздок». В смектических полимерах чаще всего встречается конфокальная веерная текстура. Хотя текстуры полимерных жидких кристаллов менее выразительные, чем у их низкомолекулярных аналогов, удалось идентифицировать разные типы полимер-

ных мезофаз по результатам анализа поляризационно-микроскопических исследований. Идентификация полимерных мезофаз с использованием оптических методов подтвердилась комплексом других методов исследований: дифференциально-термическим анализом, классическим методом смешивания мезофаз, методами рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа.

В полимерных жидких кристаллах, как и в низкомолекулярных, выявлен *полиморфизм* – способность полимера образовывать разные жидкокристаллические модификации в пределах температурного интервала существования мезофазы. Отдельные полиморфные модификации, как и мезофаза вообще, отделены фазовыми переходами, которые характеризуются соответствующими теплотами переходов. Следовательно, *жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние полимеров* является термодинамически стабильным фазовым состоянием полимеров, в котором спонтанно возникает анизотропия свойств при отсутствии трехмерной кристаллической решетки и наличии текучести. В научной литературе иногда используют более узкую трактовку – жидкокристаллическая структура, которая может реализоваться и в твердом состоянии.

Полимерные жидкие кристаллы более сложные для экспериментальных исследований, чем низкомолекулярные мезофазы из-за специфических свойств полимеров. В них по особенному проявляется термотропный мезоморфизм. Вместо кристаллизации при охлаждении полимерных жидких кристаллов часто происходит *стеклование* – потеря подвижности без формирования кристаллической решетки. При температурах, более низких от температуры стеклования $T_{ст}$, жидкокристаллическая структура может сохраняться. Это означает, что в стекловидном состоянии она «замораживается». Эта структура сохраняется и при нагревании до температур, более высоких чем $T_{ст}$, когда полимер переходит в т.н. высокоэластическое состояние. Дальнейшее нагревание полимера переводит его в текучее анизотропное состояние, как и в классических жидких кристаллах. При температуре просветления T_i полимер переходит в изотропное состояние. Областью

существования мезоморфного состояния полимерных жидких кристаллов считают диапазон от температуры стеклования $T_{ст}$ до температуры просветления T_i , то есть в область мезофазы полимерных жидких кристаллов зачисляются высокоэластическое анизотропное состояние полимера, которое хотя и не жидкое, но подвижное, способное к значительным обратимым деформациям. Стекловидное состояние из замороженной жидкокристаллической структурой не причисляют к мезофазе полимера. На сегодня синтезировано большое количество полимерных жидких кристаллов с широким диапазоном температур существования мезофазы и исследованы их физические свойства.

Для определения температуры просветления образец с полимерным кристаллом нагревают к изотропному состоянию и медленно охлаждают. При температурах, более низких чем T_i , начинается рост мезофазы, который может длиться десятки часов. Если нагревать полимер из мезоморфного состояния до температуры просветления T_i , в поле зрения поляризационного микроскопа наблюдается процесс образования изотропных областей, которые сосуществуют вместе с анизотропными. С повышением температуры анизотропные области уменьшаются. Интервал температур сосуществования изотропной и анизотропной фаз может достигать нескольких десятков градусов. Температурой просветления T_i полимерного жидкого кристалла считают температуру полного исчезновения оптической текстуры в поле зрения поляризационного микроскопа со скрещенными поляроидами. Эти особенности поведения полимерных жидких кристаллов по сравнению с низкомолекулярными аналогами объясняются специфическими свойствами полимеров. Инертность всех процессов (в т.ч. и роста мезофазы) в жидкокристаллических полимерах связана с более высокой вязкостью полимерного расплава и значительными временами релаксации.

Наиболее характерным специфическим свойством полимерных жидких кристаллов является спонтанная анизотропия физических свойств. Анизотропия свойств полимерных мезофаз определяется надмолекулярной упорядоченностью (преимущественно ориентаци-

онной) анизометрических фрагментов макромолекул полимера и анизотропией их взаимодействий. Однако не любая упорядоченность структуры полимера приводит к образованию жидкокристаллического состояния. Полимер, который имеет жидкокристаллическую структуру, но не имеет термодинамических границ ее существования с характерными температурами и теплотами переходов, не является жидким кристаллом. Полимер, который находится в стеклообразном состоянии и имеет жидкокристаллическую структуру, также не является жидким кристаллом. Ориентационная упорядоченность макромолекул в полимере необходимое, но недостаточное условие образования мезофазы. Часто параллельная агрегация макромолекул в больших объемах полимера не проявляла мезоморфных свойств. Спонтанный ориентационный порядок макромолекул в любом состоянии полимера (высокоэластическом, вязкотекучем) не дает оснований говорить о его жидкокристаллическом состоянии, если не поднимать вопроса фазового состояния.

Жидкокристаллическое состояние полимера, как термодинамически стабильное фазовое состояние, реализуется в случае введения в полимер молекул низкомолекулярных жидких кристаллов. Эти молекулы в полимере называют мезогенными группами и вводятся или в основные цепи полимера, или в боковые ответвления, соединяясь с ними химическими связями. Мезогенные группы должны быть анизотропными, жесткими, иметь высокую анизотропию поляризуемости и отображать симметрию низкомолекулярных жидких кристаллов. Жидкокристаллическая упорядоченность таких групп определяет анизотропию физических свойств полимерного жидкого кристалла. Упорядоченность мезогенных групп зависит от структуры полимера, симметрии этих групп и способов их соединения с полимером.

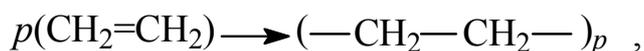
Интерес к исследованиям полимерных жидких кристаллов обусловлен практическими нуждами. Сочетание в одной системе необыкновенных свойств полимеров (способность образовывать тонкие пленки и волокна, эластичность) и низкомолекулярных жидких кристаллов (анизотропия свойств, чувствительность к внешним полям)

открывает перспективы к значительному расширению сферы практического применения жидкокристаллических соединений и качественно новых полимерных материалов. Например, ориентационный порядок в нематических полимерах определяет их специфические реологические свойства, что дает возможность из расплава формировать высокоориентированные волокна. Возможность реализации жидкокристаллического ориентационного порядка в расплаве используют для получения высокопрочных полимерных волокон и пленок. Так, процесс вытяжки полиэтилена стимулирует образование в расплаве нематической фазы, из которой осуществляется ориентационная кристаллизация пленок полиэтилена. Полиэтилен, полученный ориентационной кристаллизацией, имеет границу прочности и модуль упругости почти в 10 раз большие, чем у обычного полиэтилена. Разработка способов реализации ориентационной жидкокристаллической упорядоченности в полимерах (механическим действием, полями и т.п.) – это путь структурной модификации полимерных материалов, направленный на их упрочнение.

Создание холестерических полимеров, в которых реализуется спиральная закрученность структуры и наблюдается селективное отражение света, делает возможным их использования при изготовлении селективных оптических фильтров. Разработаны также устройства для записи и продолжительного хранения информации на тонких полимерных пленках с жидкокристаллической структурой.

8.2. Структура полимеров

Полимеры являются высокомолекулярными соединениями, которые состоят из макромолекул разной формы: линейной, разветвленной, сетчатой и др. Макромолекула полимера имеет большое количество элементарных звеньев – мономеров. Одним из способов формирования макромолекул является *полимеризация* – многократное повторение мономеров. Например, полиэтилен образовывается путем полимеризации этилена согласно формулы:



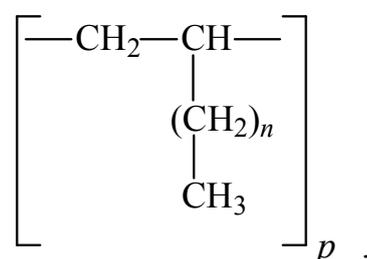
где p – степень полимеризации (количество мономеров, которые входят в состав молекулы полимера). При полимеризации двойная связь раскрывается, и возникают свободные связи. Степень полимеризации полимеров меняется в широких пределах: от десятков до тысяч (например, в полистироле $p = 1000 \div 3000$). От степени полимеризации зависят молярная масса μ полимера и его свойства (температура плавления, вязкость и др.). Целесообразнее говорить о статистическом распределении за молярными массами.

Физические свойства полимеров зависят от их молекулярного и надмолекулярного строения. Полимерные жидкие кристаллы созданы преимущественно на основе линейных и разветвленных (гребнеобразных) полимеров.

Молекулы линейных полимеров имеют вид прямой нитевидной цепи или зигзагообразной формы. Длина цепей в тысячи раз превышает поперечные размеры. У молекул разная жесткость цепей, которая зависит от химического состава мономеров и характера химических связей. Жесткость молекуле могут придавать, например, бензольные кольца или сопряженные электронные связи. Гибкими являются алифатические (греч. *aleiphar* – жир) цепочки $(\text{—CH}_2\text{—})_n$.

Пространственное размещение отдельных фрагментов макромолекулы (конформация) может меняться в результате теплового движения или освещения. Осуществляя тепловое движение, макромолекула испытывает разных конформационных преобразований, от которых зависит ее гибкость. Эти преобразования являются активизационным процессом и происходят с преодолением потенциального барьера. При невысоком потенциальном барьере конформационные преобразования происходят легко и макромолекула довольно гибкая. Если потенциальные барьеры высокие, то молекула становится более жесткой. Вследствие теплового движения цепочные молекулы меняют конформационное состояние и свою форму.

К линейным макромолекулам можно «привить» боковые фрагменты. Молекулы с боковыми ответвлениями становятся разветвленными. Среди них распространены являются гребнеобразные молекулы, из которых состоят гребнеобразные полимеры. Макромолекулы таких полимеров содержат длинные боковые ответвления, часто расположенные вдоль основной цепи. От обычных разветвленных полимеров их отличает большое количество боковых цепочек: практически каждое мономерное звено может иметь такую цепочку (рис. 8.1). Наличие большого числа боковых ответвлений качественно меняет свойства гребнеобразных полимеров сравнительно со слаборазветвленными. Такие ответвления значительно короче основной цепи, поэтому эти полимеры можно условно называть линейными. Однако оказалось, что гребнеобразные полимеры принадлежат к отдельному классу разветвленных полимеров, свойства которых существенно отличаются от свойств линейных полимеров. Например, химическая формула основного звена гомологов гребнеобразного полимера – полиалкилэтилена:



Значение n для алифатических групп составляет $5 \div 20$. Принципиальным для гребнеобразных полимеров является то, что длина боковых групп (фрагментов) значительно больше поперечного сечения. Важно, что боковые ответвления соединяются с основной цепью химическими связями.

Боковые фрагменты вследствие их пространственной близости друг от друга в пределах одной и той самой основной цепи взаимодействуют почти так, как они взаимодействовали бы при отсутствии основной цепи. Однако наличие такой цепи с его гибкостью и возможностью межмолекулярного взаимодействия с другими главными цепями и их боковыми фрагментами сказывается на характере упоря-

доченности боковых фрагментов и свойствах системы вообще. Длинные боковые ответвления приводят к тому, что гребнеобразные полимеры имеют высокую внутримолекулярную упорядоченность, которая отображается на их макроскопических свойствах как в твердой фазе, так и в растворах.

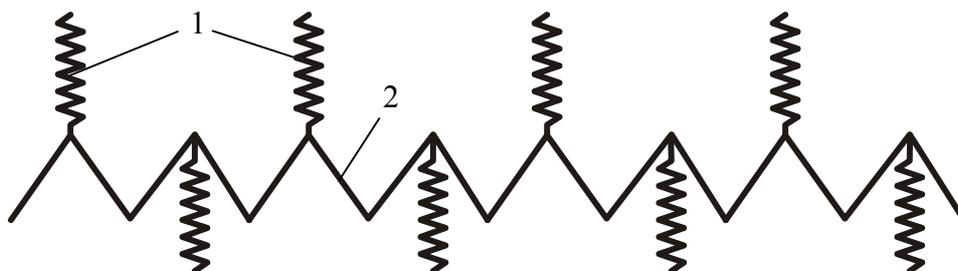


Рис. 8.1. Скелет макромолекулы гребнеобразного полимера (1 – боковые ответвления, 2 – основная скелетная цепь)

Относительно возможностей создания мезоморфного состояния особый интерес представляют гребнеобразные полимеры, в цепи которых (основные или ответвленные) специально вводят мезогенные группы – низкомолекулярные, анизометрические жесткие фрагменты с анизотропией поляризуемости. Эти группы могут сами по себе формировать низкомолекулярные жидкие кристаллы. На основе гребнеобразных полимеров можно создать жидкокристаллическую фазу со свойствами, подобными свойствам классических низкомолекулярных жидких кристаллов.

Среди полимерных жидких кристаллов есть такие, в которых мезогенные группы вводят в основную скелетную цепь (рис. 8.2), а также такие, в которых эти группы входят в боковые ответвления.

Свойства полимера зависят и от надмолекулярной организации – способов упаковки макромолекул. Геометрическим признаком пространственной организации полимеров является наличие или отсутствие дальнего порядка. Наиболее совершенная структура – кристаллическая с дальним порядком пространственной организации. Наиболее

низкая степень организации – аморфное состояние. Твердые полимеры могут быть и в кристаллическом, и в аморфном состоянии. Степень упорядоченности полимеров определяется наличием стабильных надмолекулярных образований (глобул, пачек). Гибкие макромолекулы могут свертываться в полимолекулярные клубки – глобулы. Более жесткие макромолекулы объединяются в линейные образования – пачки.



Рис. 8.2. Макромолекула линейного полимера со встроенными мезогенными группами (1 – мезогенные группы; 2 – основная цепь)

В зависимости от температуры полимер может находиться в трех существенным образом отличных состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, которые имеют разные механические свойства. Стеклование происходит при быстром охлаждении расплава полимера в определенном интервале температур. Характер размещения молекул в *стеклообразном состоянии* такой же, как и у жидкостей, но полностью теряется способность центров масс молекул к перемещению (текучесть). Кристаллические полимеры на самом деле кристаллоаморфные, то есть закристаллизовываются не однородно по всему объему. Для полимеров более распространенным состоянием является стеклообразное.

При повышении температуры полимер переходит из стеклообразного в *высокоэластическое состояние*. Этот процесс происходит также в определенном интервале температур, который составляет несколько десятков градусов. Поэтому температура стеклования $T_{ст}$ – довольно условная характеристика полимера. Высокоэластическое состояние присуще лишь полимерным веществам. В этом состоянии полимер приобретает способность к значительным обратимым деформациям.

циям. При таких деформациях реализуется сегментальная подвижность макромолекулярных цепей, следствием которой являются перегруппировки сегментов гибких молекул с быстрым изменением их конформации.

В вязкотекучем состоянии в полимере под действием внешних сил происходит необратимая пластическая деформация – вязкая текучесть. В состоянии течения испытывают перемещений как центры масс макромолекул, так и их отдельные части, что сопровождается изменением конформации.

Молекулярные движения в полимерах и степень надмолекулярной упорядоченности зависят от плотности упаковки полимерного вещества, которая определяется коэффициентом упаковки $k = V_m/V$, где V_m – собственный объем полимерных макромолекул в объеме V полимерного вещества. Для большинства полимеров k находится в пределах $0,60 \div 0,75$, то есть структура полимеров рыхлая. Свободный объем может заполняться мезогенными фрагментами, увеличивая возможность реализации жидкокристаллической фазы полимера.

8.3. Принципы организации жидкокристаллического мезоморфизма в полимерах

Полимерные жидкие кристаллы существуют в определенном температурном интервале, в котором высокомолекулярные соединения, сохраняя специфические свойства полимеров, наделены также свойствами кристаллов (анизотропия) и вязкой жидкости. Для их создания нужно соединить низкомолекулярные жидкие кристаллы с полимером. В этом аспекте полимерные жидкие кристаллы можно рассматривать как низкомолекулярные, растворенные в полимерном растворителе по аналогии с лиотропными жидкими кристаллами. Однако «раствор» этот необычный, а аналогия лишь внешняя. В отличие от лиотропных жидких кристаллов мезогенные молекулы соединены с длинными полимерными молекулами химическими связями, которые

значительно более сильные, чем силы межмолекулярного взаимодействия в органических веществах.

Общий принцип получения полимерных жидких кристаллов состоит во введении в макромолекулярную цепь полимера анизотрических жестких мезогенных групп. Эти группы размещают или в основной цепи (линейные полимеры), или присоединяют как боковые фрагменты макромолекулы (гребнеобразные полимеры). Возможно комбинированное размещение мезогенных групп. Анизотропия полимерных жидких кристаллов обусловлена упорядоченностью (преимущественно ориентационной) мезогенных групп, введенных в полимер. Поэтому необходимо создать условия, которые способствовали бы улучшению подвижности мезогенных групп, достаточной для их упорядоченности. Такими условиями являются:

- 1) идентичность химического строения мезогенных групп и молекул низкомолекулярных жидких кристаллов;
- 2) использование гибких связей, которые соединяют основную цепь с боковыми ответвлениями;
- 3) отдаление мезогенных групп от основной полимерной цепи через гибкие (например, алифатические) ответвления.

Если мезогенные группы присоединить к основной цепи гребнеобразных полимеров через гибкие ответвления, отделив их на определенное расстояние от этой цепи (рис. 8.3, б), то стерические ограничения, которые накладывает основная цепь на упаковку мезогенных групп, значительно ослабляются по сравнению с полимерами, в которых мезогенные группы непосредственно присоединены к основной цепи (рис. 8.3, а). Поэтому гребнеобразная макромолекула полимерного жидкого кристалла (рис. 8.3) состоит из таких главных элементов: основной полимерной цепи, гибкого соединения (развязки), гибкой алифатической цепи, жесткого ядра мезогенной группы и концевой гибкой цепи.

Для получения гребнеобразных полимерных жидких кристаллов с необходимой структурной упорядоченностью можно варьировать в широких пределах как природой боковых фрагментов, так и способа-

ми их присоединения к основной цепи. В линейных термотропных полимерных жидких кристаллах цепь состоит с мезогенных групп, которые чередуются с гибкими фрагментами. В гибридных системах мезогенные группы содержатся и в основной цепи, и в боковых ответвлениях.

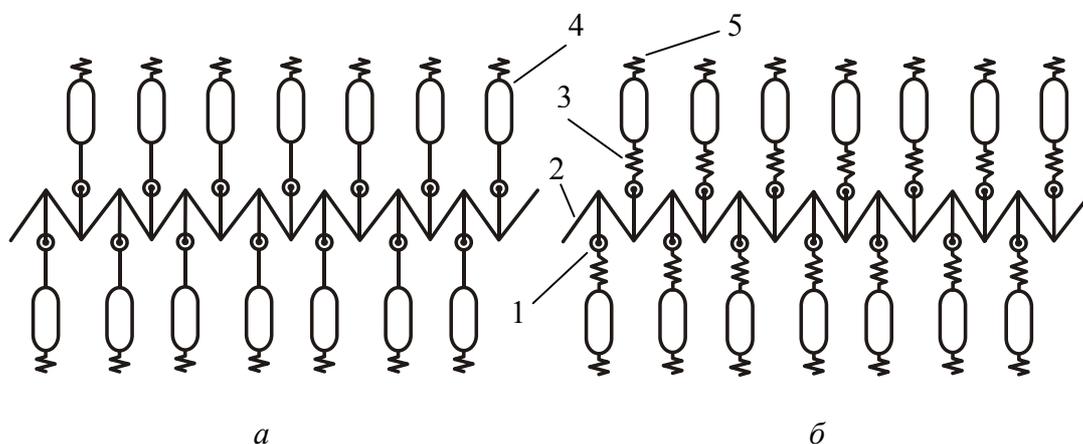


Рис. 8.3. Возможные варианты присоединения боковых мезогенных групп к основной цепи молекулы полимера: а – непосредственное присоединение; б – присоединение через гибкие алифатические цепи; 1 – гибкое соединение; 2 – основная полимерная цепь; 3 – гибкая алифатическая цепь; 4 – жесткое ядро мезогенной группы; 5 – концевая гибкая цепь

Для обеспечения структурной упорядоченности все структурные элементы макромолекул полимерных жидких кристаллов должны удовлетворять определенным критериям. Нужно стремиться достижения максимальной гибкости основной полимерной цепи и соответствующей ее длины (степени полимеризации). Степень полимеризации должна быть не менее чем 100. Это касается как линейных, так и гребнеобразных полимеров. У гребнеобразных молекул объемная доля основной цепи в общем объеме молекулы должна быть минимальной. Нужно максимально использовать гибкоцепочные фрагменты в линейных и гребнеобразных макромолекулах: увеличивать длину гибких развязок между мезогенными группами в линейных полимерах и между мезогенными группами и основной цепью в гребнеобразных системах. В качестве гибких фрагментов в линейных и гребнеобразных полимерах используют алифатические цепи разной длины

$(-\text{CH}_2-)_n$, в которых количество метиленовых групп варьирует от 5 до 20. В алифатических цепях концевых групп гребнеобразных молекул количество метиленовых звеньев меняется от 1 до 16. Применяют и другие за природой гибкоцепочные фрагменты. Гибкость отдельных фрагментов, как и основной цепи макромолекулы, уменьшает стерическое влияние основной цепи на упаковку мезогенных групп, обеспечивая автономный характер их поведения, которое проявляется в способности спонтанно образовывать упорядоченную жидкокристаллическую структуру независимо от конфигурации основной цепи. Влияние полимерных цепей на поведение полимерных жидких кристаллов прослеживается в замедлении релаксационных процессов, которые протекают в мезофазе полимера.

В основную цепь макромолекулы или в боковые ответвления «встраивают» мезогенные группы, в которых такое же строение и свойства, как и у молекул низкомолекулярных жидких кристаллов. Они должны иметь резко анизометрическую форму (планкообразную или дискообразную), жесткий скелет, подвижные концевые группы и высокую анизотропию поляризуемости. Полярность группы также является положительным фактором, который способствует образованию мезофазы. Жесткие ядра мезогенных групп могут состоять с фенильных колец (от 2 до 7), которые непосредственно соединяются между собой или через азо-, азокси-, азометиновые и другие группировки. В состав жестких ядер могут вводиться разные боковые заместители, хиральные центры. В качестве мезогенных групп в полимерных жидких кристаллах могут использоваться холестеринные производные.

Если производные холестерина непосредственно присоединять к основной цепи, то такой полимер не проявляет жидкокристаллических свойств. Для реализации жидкокристаллического состояния необходимо отдалить холестеринные группы от основной цепи гребнеобразного полимера, обеспечив определенную лабильность боковых ответвлений и их соответствующую упорядоченность. Таким способом было создано много термотропных полимерных холестеринных жидких кристаллов. Их текстуры почти не отличаются от текстур низко-

молекулярных холестериков. Они имеют аналогичные оптические свойства. На основе линейных и гребнеобразных полимеров и мезогенных групп, которые моделируют строение нематических, холестерических и смектических жидких кристаллов, создано большое количество полимерных жидких кристаллов, которые имеют мезофазную структуру во всех трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Макромолекулы полимеров из мезогенными группами в боковых ответвлениях формируют преимущественно путем синтеза мономеров из мезогенными группами и дальнейшей их полимеризацией. Так появились сотни полимерных соединений, которые содержат мезогенные группы и находятся в мезоморфном состоянии в определенном температурном интервале как термодинамически стабильное фазовое состояние. Эти полимеры жидкокристаллические.

Практически любой линейный полимер, способный кристаллизоваться, при плавлении потенциально может образовывать жидкокристаллическую структуру с определенной степенью упорядоченности вследствие цепочного строения макромолекул. У некоторых полимеров (например, полиэтилена) выявлено жидкокристаллическое состояние, хотя в структуре их молекул отсутствуют мезогенные группы. В этом случае упорядоченное расположение сегментов макромолекул в больших объемах полимера обеспечивалось высокой гибкостью полимерной цепи. В некоторых линейных полимеров роль мезогенных групп могут выполнять определенные жесткие полярные группировки, склонные к взаимодействию друг с другом. Если такие группировки чередуются в цепочке с достаточно гибкими фрагментами, то возможно образование мезофазы. Вместе с тем жесткоцепочные полимеры из мезогенными группами не образуют жидкокристаллической фазы. Мезофаза образовывалась лишь при растворении таких полимеров в некоторых органических растворителях (лиотропная фаза).

8.4. Надмолекулярная упорядоченность полимерных жидких кристаллов

В полимерных жидких кристаллах встречаются практически все известные для низкомолекулярных жидких кристаллов типы мезофаз: нематическая, холестерическая и разные полиморфные модификации смектической мезофазы. Кроме того, выявлена своеобразная холестерическая структура с одномерным трансляционным порядком, присуща лишь полимерным мезофазам. Типы и структура мезофаз установлены с применением комплекса всех методик структурного анализа, разработанных для низкомолекулярных жидких кристаллов: поляризационно-микроскопического анализа, калориметрического метода исследования, методов рентгеноструктурного, электронно- и нейтронно-микроскопического анализа, инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса. Исследования показали, что структурные характеристики полимерных и низкомолекулярных жидких кристаллов аналогичны, поэтому для полимерных жидких кристаллов можно использовать классическую схему типов мезофаз. В них наблюдаются фазовые переходы с теплотами, близкими для соответствующих переходов в низкомолекулярных жидких кристаллах. Установлена согласованная последовательность фаз на температурной шкале.

Большинство гребнеобразных полимеров из боковыми мезогенными группами склонны к образованию мезофаз со слоистой структурой смектического типа с разной степенью ориентационной и трансляционной упорядоченности мезогенных групп в слое (рис. 8.4, *a*). На основе изучения текстур и структурных исследований в пределах смектических мезофаз выявлены полиморфные модификации, идентифицированные как фазы *A*, *B*, *E*, *H* и *C*, а также хиральная *F*. Лишь у небольшой группы гребнеобразных полимеров реализуется нематическая фаза (рис. 8.4, *b*). Для этих полимеров характерна также возвратная (реэнтрантная) нематическая фаза, которая предшествует смектической фазе *A*. Если в боковые ответвления гребнеобразных молекул

ввести хиральные группы, которые нарушают симметрию этих фрагментов, то реализуется спиральная закрученность, аналогичная закрученности низкомолекулярных холестериков. Шаг холестерической спирали определяется природой мезогенных групп и составом основных полимерных цепей и зависит от температуры. В таких полимерных холестериках наблюдаются селективное отражение света и оптическая активность. Длина волны селективно отраженного света меняется в широких пределах в диапазоне от инфракрасного до ультрафиолетового.

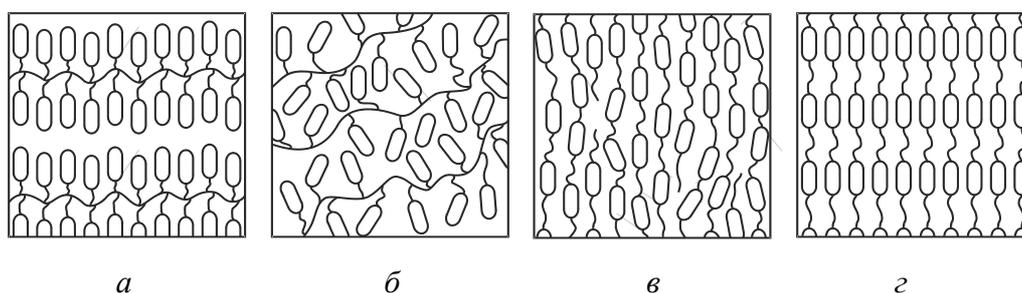


Рис. 8.4. Схема упорядоченности мезогенных групп в полимерных жидких кристаллах разного типа (а – смектическая мезофаза гребнеобразных полимеров; б – нематическая мезофаза гребнеобразных полимеров; в – нематическая мезофаза линейных полимеров; г – смектическая мезофаза линейных полимеров)

В выявленной в полимерных жидких кристаллах слоистой холестерической структуре каждый смектический слой из нормально упакованными хиральными мезогенными группами является не плоским, а закрученным относительно оси, лежащей в плоскости слоя. Из этих закрученных смектических слоев формируется спиралевидная структура, образование которой возможно лишь в полимерах, где основная полимерная цепь накладывает стерические ограничения на размещение хиральных мезогенных групп.

Линейные полимеры с мезогенными группами и гибкими развязками в цепях также формируют широкий спектр мезофаз. Однако они, в отличие от гребнеобразных полимеров, образуют преимущественно нематические мезофазы (рис. 8.4, в), а при наличии в цепях хиральных групп – холестерические (рис. 8.5). Полимерные жидкие кри-

сталлы линейного типа имеют меньшую склонность к стеклованию, поэтому при снижении температуры способны кристаллизоваться. В полимерных нематиках наблюдаются характерные для них текстуры. Полимерные холестерики линейного типа также имеют все свойства, присущие низкомолекулярным холестерикам: селективное отражение света, оптическую активность, текстуру «отпечатков пальцев». В некоторых линейных полимерах формируется слоистая смектическая мезофаза (рис. 8.4, з).

На основе системы структурных исследований предложены наиболее вероятные модели надмолекулярной структуры полимерных жидких кристаллов. Современные модели включают не только качественные, но и количественные структурные характеристики: модели ориентационного и трансляционного порядков мезогенных групп, конформационное состояние основных полимерных цепей и гибких развязок в системе. В пределах слоистой структуры фрагменты основных цепей локализованы в плоскостях, параллельных к смектическим слоям, переходя с одного слоя в другой. Основные полимерные цепи в смектических полимерах образуют статистические сплюснутые клубки, размеры которых мало зависят от характера упорядоченности мезогенных групп.

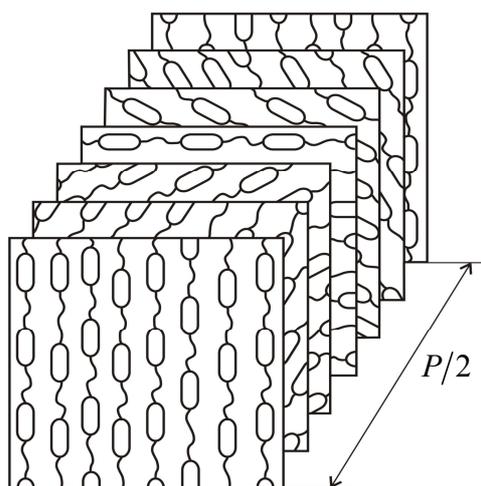


Рис. 8.5. Надмолекулярная структура полимерного холестерика (P – шаг холестерической спирали)

Установлено два типа наиболее вероятных моделей структурной организации гребнеобразных полимерных нематиков. У первого типа нематических полимеров основная полимерная цепь имеет закрученную конформацию, а боковые мезогенные группы расположены перпендикулярно к направлению оси спирали, обеспечивая ориентационную упорядоченность. У второго типа нематических полимеров основная полимерная цепь образует немного сплюснутый статистический клубок, который многократно пронизывают мезогенные группы из нематическим типом упорядоченности. При переходе от нематической к смектической мезофазе сплюснутость клубков увеличивается.

В линейных полимерах дальний ориентационный порядок формируется за счет параллельной укладки мезогенных групп или фрагментов макромолекул, которые включают несколько мономерных звеньев. Области с однородным ориентационным порядком образуются из фрагментов, которые принадлежат к разным макроскопическим цепям. Вместе с тем в одной макромолекулярной цепи могут сосуществовать фрагменты с разной ориентацией, поэтому макромолекула приобретает клубкообразную конформацию. В линейных полимерах может формироваться нематическая структура с ориентационным способом упорядоченности или смектическая структура с ориентационно-трансляционным способом упаковки.

Следовательно, структурная упорядоченность мезогенных групп у полимерных жидких кристаллов очень близка к упорядоченности молекул низкомолекулярных аналогов. Это можно объяснить тем, что упорядоченность в расположении мезогенных групп, введенных в полимер и связанных с основной полимерной цепью, в большей степени определяется силами межмолекулярного взаимодействия между этими группами, а влияние гибкой основной цепи и гибких развязок минимально. В нематических полимеров абсолютное значение параметра порядка S составляет $0,7 \div 0,4$ в зависимости от температуры, что близко к низкомолекулярным аналогам. Температурная зависимость $S(t)$ полимерных нематиков в температурном интервале существова-

ния нематической мезофазы имеет типичный вид для низкомолекулярных нематиков: с ростом температуры S монотонно уменьшается к значениям 0,4 и при T_i скачкообразно падает к нулю.

Более тонкие детали структурной организации смектических полимерных мезофаз указывают на влияние « полимерного окружения » на поведение мезогенных групп. Так, химическая связь мезогенных групп из основной цепью накладывает определенные стерические ограничения на свободу продольных перемещений и ориентацию мезогенных групп, снижая ориентационный порядок в полимерной мезофазе. Параметр порядка S в смектических слоях полимерных жидких кристаллов, определенный разными методами, немного меньше, чем у низкомолекулярных аналогов, и составляет $0,8 \div 0,6$. На ориентационный порядок мезогенных групп влияет прежде всего конформационное состояние основных полимерных цепей. Основная цепь, имея клубкообразную конформацию, вносит дополнительную дезориентацию мезогенных групп, уменьшая S . Дополнительные возмущения внутрислойной упаковки локализованы в местах пересечения смектического слоя основными цепями. На параметр S влияет также состояние гибких развязок между мезогенными группами и основной цепью. Конформационные искажения основной цепи в местах соединения с гибкими развязками вносят определенный беспорядок и в боковую упаковку мезогенных групп. В смектических полимерных мезофазах наблюдается повышенная дефектность боковой упаковки по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Значительно больший уровень дефектности в продольной и поперечной трансляционных упорядоченностях мезогенных групп является фундаментальной особенностью полимерных мезофаз.

У линейных полимеров химическая связанность мезогенных групп в единую макромолекулярную цепь определяет высокий уровень ориентационной упорядоченности в смектической мезофазе ($S = 0,9$). Полимерная цепь стабилизирует трансляционную упорядоченность мезогенных групп, ограничивая также свободу их боковых перемещений.

Большее влияние «полимерного растворителя» на мезофазу полимерных жидких кристаллов проявляется в релаксационных процессах, которые существенно замедленные по сравнению с низкомолекулярными аналогами и ухудшают быстродействие устройств на жидких кристаллах.

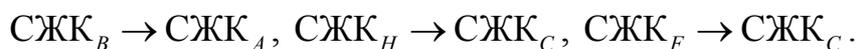
8.5. Физические свойства полимерных жидких кристаллов и их применение

Большинство работ в области исследования физических свойств полимерных жидких кристаллов принадлежит химикам, физики только начинают деятельность из этой проблемы. Поэтому полученные результаты физических исследований в значительной мере имеют качественный характер. Однако уникальные физические свойства жидкокристаллических полимерных систем, которые сочетают свойства полимеров и жидких кристаллов, уже применяют на практике.

Тепловые свойства полимерных жидких кристаллов. Они аналогичны свойствам низкомолекулярных мезогенов. В них наблюдается многостадийное плавление и полиморфизм. В полимерных мезогенов выявлены почти все типы мезофаз, известные среди классических низкомолекулярных мезогенов. Наличие большого количества возможных типов мезофаз связана с разнообразием вариантов перестановок фрагментов полимерных молекул. Однако химическая связанность мезогенных групп из основной полимерной цепью накладывает определенные ограничения на спектр возможных упаковок этих групп. В отдельном полимерном мезогене спектр полиморфных преобразований более ограничен, особенно когда речь идет о линейных мезогенах. Если среди низкомолекулярных мезогенов много есть таких, которые имеют последовательно 5-7 типов мезофаз, то в полимерных жидких кристаллах в большинстве случаев один тип мезофазы и лишь отдельные из них имеют 2-3 типа.

В линейных полимерах преимущественно образуются нематические мезофазы. В гребнеобразных полимерах вследствие ограни-

чения свободы продольных перемещений боковых мезогенных групп большей частью формируются смектические фазы. У таких полимеров с максимально длинными гибкими боковыми развязками часто наблюдаются экзотические смектические фазы B , F , H и др. При нагревании наблюдались фазовые переходы типа:



В гребнеобразных полимерах выявлено также существование фазового перехода, которому нет аналогов среди низкомолекулярных жидких кристаллов. Это фазовый переход $\text{СЖК} \rightarrow \text{ХЖК}$ с сохранением слоистой смектической структуры в холестерической фазе. Эти переходы считают слабыми переходами первого рода.

Фазовые переходы $\text{НЖК} \rightarrow \text{ИЖ}$ сопровождаются скачкообразным изменением объема и симметрии, тепловым эффектом. Поведение гребнеобразного полимерного жидкого кристалла в нематической фазе вблизи фазового перехода $\text{НЖК} \rightarrow \text{ИЖ}$ описывается в рамках теории самосогласованного поля Майера – Заупе, если на боковые мезогенные группы практически не влияют основные полимерные цепи. Следовательно, в полимерных нематиках переход $\text{НЖК} \rightarrow \text{ИЖ}$ является фазовым переходом первого рода. Однако полимерные цепи, будучи химически связанными с мезогенными группами, влияют на характер хода фазовых переходов в высокомолекулярных мезогенах. По сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами в полимерных мезогенах меньшие скачки структурных изменений при фазовых переходах, значительно выше дефектность продольной и поперечной трансляционных упорядоченностей. Это обуславливает «размытость» структурных преобразований при фазовых переходах.

Ориентационные свойства полимерных жидких кристаллов.

Однородно упорядоченные полимерные жидкокристаллические образцы характеризуются анизотропией физических свойств (диэлектрических, магнитных, оптических и др.). Поэтому в таких образцах наблюдается двойное лучепреломление и разные электро- и магнитооптические эффекты. Полимерные материалы с жидкокристаллической упорядоченностью в виде тонких пленок, волокон или литых из-

делий имеют повышенные механические характеристики и значительно более высокую термическую стабильность. Поэтому разработка методов ориентации жидкокристаллических полимеров – это важный путь структурной модернизации полимерных материалов, направленный на улучшение их механических характеристик и термической стабильности, и способ создания жидкокристаллических полимерных образцов для наблюдения оптических и электрооптических эффектов.

Макроскопические однородные высокоупорядоченные структуры полимерных мезофаз образуются действием внешних электрических или магнитных полей или механическим действием (например, вытягиванием). Характер ориентации полимерного жидкого кристалла во внешнем электрическом (магнитном) поле определяется знаком диэлектрической (магнитной) анизотропии мезогенных групп. Так, если диэлектрическая анизотропия положительная ($\Delta\epsilon > 0$), то мезогенные группы ориентируются в электрическом поле длинными осями в направлении поля. Как и в низкомолекулярных жидких кристаллах, ориентационные эффекты имеют пороговый характер. Важными отличиями процессов ориентации полимерных мезогенов в электрическом поле по сравнению с низкомолекулярными мезогенами является высокие пороги и большие времена переориентации (десятки часов и даже суток). Максимальная макроскопически однородная ориентация достигается при $U \gg U_{\text{п}}$.

Полимерное состояние высокоупорядоченных жидких кристаллов дает возможность создавать пленочные или волоконные системы с высокой степенью анизотропии соответствующих физических характеристик, а также пленки и волокна заданной структуры с улучшенными механическими, термическими и оптическими характеристиками. Так, на основе линейных сополимеров созданы высокоупорядоченные волокна с нематическим типом ориентации, которые имеют чрезвычайно высокую границу прочности. Уникальным свойством полимерных жидких кристаллов является способность фиксировать анизотропию, переводя мезоген в стеклообразное состояние.

Гребнеобразные полимерные жидкие кристаллы при охлаждении более склонны к стеклованию, чем к кристаллизации. При стекловании обычно происходят определенные структурные перестройки полимера, но сохраняется жидкокристаллическая анизотропная структура, то есть образовывается анизотропное стекло.

Оптические свойства полимерных холестериков. Если в боковые ответвления или основную цепь макромолекулы встраиваются хиральные мезогенные группы или если в полимерном нематике растворить оптически активную добавку, то реализуется спиральная закрученность. Механизм образования закрученной структуры в высоко- и низкомолекулярных холестериках почти одинаковый. Об этом свидетельствует очень слабая зависимость закручивающей способности холестерической системы от особенностей строения макромолекулярных цепей и практически полная зависимость от природы хиральных мезогенных групп. При достаточно длинных гибких боковых развязках влияние полимерного «окружения» практически не ощущается и закручивание почти такое, как в низкомолекулярных холестерических аналогов. Закручивающая способность линейных полимерных холестериков также определяется преимущественно природой хиральных мезогенных групп. В однородно ориентированных полимерных холестериках наблюдаются все характерные для спиральных структур оптические эффекты.

Однако холестерические полимеры значительно хуже подвергаются ориентации. Линейные полимеры холестерического типа ориентируются в сильных внешних полях (электрических или магнитных). Гребнеобразные полимерные жидкие кристаллы с холестерическими мезогенными группами не ориентируются в электрическом поле вследствие малой диэлектрической анизотропии холестерических групп. Их ориентацию осуществляют путем дополнительно введенных групп с большим дипольным моментом. В таких полимерных холестериках наблюдается раскручивание холестерической спирали, которому предшествуют текстурные переходы, а также в холестерической мезофазе прослеживаются селективное отражение света и опти-

ческая активность. Максимум селективного отражения света в холестерических полимерах соответствует условию Вульфа – Брегга. При нормальном падении света максимум интенсивности отраженного света соответствует длине волны $\lambda = nP$, где P – шаг спирали. Шаг спирали в большинстве холестериков меняется с температурой за типичной для низкомолекулярных холестериков зависимостью: с повышением температуры P уменьшается. Наблюдается характерная для низкомолекулярных холестериков зависимость цвета образца от температуры. Однако в некоторых полимерных холестериках выявлена обратная зависимость P от температуры, что связано с большим влиянием макромолекул на процесс закручивания. Влияние макромолекулярных цепей на шаг спирали проявляется также в увеличении ширины полосы селективного отражения и уменьшении интенсивности отраженного света по сравнению с низкомолекулярными аналогами. В области селективного отражения света наблюдается оптическая активность полимерного холестерика, которая зависит от длины волны падающего света.

Свойство селективно отражать свет от пленок полимерных холестериков является основой для различных применений. Можно создавать тонкие полимерные термоиндикаторные пленки для регистрации температуры в высокотемпературной области (свыше 200 °С). Зависимость шага спирали от внешнего поля дает возможность управлять оптическими характеристиками полимерных холестериков внешними полями, а также оценивать величину этих полей за цветом полимерной пленки. Селективное отражение света полимерными пленками открывает возможности для создания светофильтров с разными оптическими характеристиками.

Электрооптическое поведение полимерных жидких кристаллов. Полимерные жидкие кристаллы подвижны и имеют спонтанную анизотропию физических свойств, которая обусловлена надмолекулярной упорядоченностью мезогенных групп. Они проявляют жидкокристаллическую специфическую упругость, которая определяется локальными изменениями ориентации директора и описывается ко-

эффициентами упругости Франка. С этими уникальными свойствами мезофазы связана чувствительность полимерных жидких кристаллов к действию внешних полей, которую в них обнаружено. Под действием внешнего поля (электрического, магнитного) происходит переориентация жидкого кристалла (переход Фредерикса) с изменениями оптических свойств. Если электрическое поле действует на анизотропные группы через свободные электрические заряды, которые всегда присутствуют в мезофазе, то возникают замкнутые гидродинамические потоки, которые также сопровождаются изменениями оптических свойств. Следовательно, в полимерных жидких кристаллах наблюдаются оба типа электрооптических эффектов: ориентационные и электрогидродинамические.

Переориентация полимерного мезогена в электрическом поле происходит при определенном пороговом напряжении, которое описывается формулой (3.3). Процессы переориентации имеют активационный характер и зависят от температуры. Основные особенности протекания ориентационных эффектов в полимерных мезофазах – высокая инертность процесса и высокие пороговые напряжения переориентации. Времена переориентации мезогенных групп (директора L) в зависимости от типа мезофазы меняются в широких пределах – от сотен миллисекунд до многих часов. Времена переориентации и пороговые напряжения зависят не только от свойств мезогенных групп, а в большей степени от их связанности с основными полимерными цепями и степени полимеризации полимера. От этих особенностей полимерных мезогенов зависят вязкость и коэффициенты упругости K мезогена. Для некоторых полимерных жидких кристаллов удалось использовать двучастотную адресацию (изменение направления ориентации директора электрическим полем разной частоты), уменьшив времена переориентации. Исследование ориентационных электрооптических эффектов в полимерных жидких кристаллах важны с точки зрения возможностей практического использования, связанного с записью и воспроизведением оптической информации на полимерных пленках. Сфера применения полимерных жидких кристаллов расши-

рится в связи с возможностью реализации в них сегнетоэлектрических эффектов.

Полимерные жидкие кристаллы имеют анизотропные электропроводность и диэлектрическую проницаемость, поэтому способны во внешнем электрическом поле создавать турбулентные потоки за механизмом Карра – Хельфриха. В полимерной мезофазе наблюдали и исследовали процесс формирования доменов Капустина – Вильямса. Закономерности протекания этого электрооптического эффекта подобны с аналогичными эффектами у низкомолекулярных аналогов. Эффект наблюдается при напряжениях, более высоких от некоторого порогового $U_{п}$. Порог $U_{п}$ зависит от частоты и увеличивается с повышением частоты. Пространственный период доменной структуры составляет от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров. Наблюдается дифракция лазерного излучения на доменной структуре. При дальнейшем повышении напряжения наблюдается эффект динамического рассеяния света. Электрогидродинамические эффекты в полимерных жидких кристаллах имеют принципиальные отличия от низкомолекулярных аналогов: в них значительно более высокие пороговые напряжения, а времена формирования доменной структуры составляют десятки секунд и даже часы.

Термооптический эффект в полимерных жидких кристаллах. Фундаментальным свойством гребнеобразных полимерных жидких кристаллов является способность образовывать полимерные пленки с высокой степенью жидкокристаллической упорядоченности и сохранять упорядоченную структуру, переводя мезоген в стеклообразное состояние. Это свойство используют для записи и продолжительного хранения информации на таких пленках. Для записи информации применяют лазерный луч, который в прозрачной однородно ориентированной пленке путем локального нагрева вызывает разориентацию гомеотропной текстуры. Места локальной разориентации интенсивно рассеивают считывающий свет, обеспечивая высокий контраст изображения, который можно увеличивать путем введения в полимерную матрицу соответствующих красителей. Лазерный луч дает возмож-

ность записывать информацию с плотностью 10 линий/мм. Вытирание информации достигается путем общего нагревания пленки выше температуры просветления мезогена во внешнем поле. В некоторых гребнеобразных жидких кристаллах наблюдается нелинейный оптический эффект – самофокусировка лазерного луча, и имеется возможность голографической записи информации.

Задания для самоконтроля

1. Назовите характерные свойства полимерных жидких кристаллов.
2. Охарактеризуйте понятия «жидкокристаллическое состояние» и «жидкокристаллическая структура» полимеров.
3. Какое молекулярное строение жидкокристаллических полимеров?
4. За счет каких структурных элементов макромолекулы обеспечивается спонтанная анизотропия полимерных жидких кристаллов?
5. Чем отличаются между собой линейные и гребнеобразные полимеры?
6. Какие требования выдвигаются к свойствам мезогенных групп, которые встраиваются в основную цепь или в боковые ответвления макромолекулы?
7. Объясните механизм влияния « полимерного окружения» на ориентационную упорядоченность мезогенных групп.
8. Охарактеризуйте наиболее вероятные модели надмолекулярной структуры полимерных жидких кристаллов.
9. Какие типы мезофаз встречаются в полимерных жидких кристаллах?
10. В чем состоит специфика электрооптического поведения полимерных жидких кристаллов по сравнению с низкомолекулярными?
11. Приведите примеры применения полимерных жидких кристаллов.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

1. Содержание лабораторного практикума

В настоящее время физика жидких кристаллов выделилась в самостоятельный и законченный раздел современной физики, а жидкокристаллические вещества стали одними из наиболее востребованных функциональных материалов для многих практических применений. Уникальные свойства жидких кристаллов (спонтанная ориентационная упорядоченность, специфические упругость и вязкость, сочетание текучести и анизотропии физических свойств, высокая чувствительность к внешним воздействиям др.) объясняются с привлечением новой «жидкокристаллической» терминологии: директор, параметр ориентационного порядка, константы упругости Франка, шаг холестерической спирали и др. Изучение этих свойств, а также физических механизмов многочисленных эффектов в жидких кристаллах расширяет содержание многих физических понятий, которые традиционно изучаются в курсе общей физики высшей школы, и позволяет объяснить физические принципы работы устройств на жидких кристаллах. Поэтому появилась потребность в изучении физики жидких кристаллов в современной общеобразовательной и высшей школах. Важной составляющей этой учебной дисциплины, наряду с лекционным курсом, является лабораторный практикум по физике жидких кристаллов.

Практикум содержит одиннадцать лабораторных работ, которые описаны в виде отдельных инструкций. В каждой инструкции даются рекомендации относительно лабораторного оборудования и материалов, необходимых для проведения экспериментов, а также порядок выполнения работ. Описаны методики определения основных физических параметров жидких кристаллов. В предлагаемых лабораторных

работах изучаются преимущественно специфические свойства жидких кристаллов и определяются характерные физические параметры мезофазы. Теоретические сведения к каждой лабораторной работе рекомендуется изучать в соответствующих разделах настоящего пособия, на которые даются ссылки. Для более глубокого изучения отдельных вопросов каждой темы в работах рекомендована соответствующая литература. С целью проверки глубины понимания теоретических положений каждой темы в лабораторных работах поставлены вопросы для самоконтроля.

Отдельная работа посвящена технологии изготовления образцов для проведения исследований, в частности – технологии изготовления электрооптических ячеек. Вследствие сложности изготовления образцов и отсутствия у студентов достаточного опыта, ячейки заблаговременно готовит лаборант. Качественно изготовленная электрооптическая ячейка может долго служить как для экспериментов, так и для проведения демонстраций.

Описана методика работы с поляризационным микроскопом, позволяющая проводить поляризационно-микроскопический анализ – один из наиболее информативных методов идентификации типов мезофаз, изучения полиморфизма, наблюдения фазовых преобразований и определения температур фазовых переходов.

Поляризационно-микроскопические исследования разных типов жидких кристаллов проводятся в двух лабораторных работах. В первой из них проводятся наблюдения текстур разных типов мезофаз, проводится их идентификация и сравнение результатов наблюдений с литературными данными. Наблюдаются фазовые преобразования, определяются температуры фазовых переходов и строятся фазовые диаграммы. В скрещенных поляризаторах устанавливаются признаки гомотропной и планарной текстур нематических жидких кристаллов.

В другой работе исследуются три вида текстур холестерических жидких кристаллов, которые позволяют определять шаг холестерической спирали. Используя плоскую текстуру Кано – Гранжана в клинообразной ячейке, а также текстуру «отпечатков пальцев», определяется

шаг холестерической спирали. Этот важный параметр холестерика предлагается также определить по длине волны селективно отраженного света от планарной текстуры холестерика.

В отдельных лабораторных работах исследуются два полевые (ориентационные) электрооптические эффекта в нематике (S - и B -эффекты). Закономерности протекания S - и B -эффектов исследуются по результатам наблюдений двойного лучепреломления, управляемого электрическим полем. Определяются пороговые напряжения эффектов, модули упругости нематика и электрическая когерентная длина.

Для исследования электрогидродинамических эффектов используется нематик с $\Delta\epsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$. Определяется критическая частота, отделяющая аномальную ориентацию директора от нормальной в переменном электрическом поле. Наблюдается процесс формирования доменов Капустина – Вильямса и изменение режима неустойчивости. Отдельная работа посвящена исследованию эффекта ДРС в нематике. Изменением напряжения на электрооптической ячейке меняют размеры рассеивающих центров и интенсивность рассеянного света. По результатам эксперимента строятся индикатрисы рассеяния света при разных напряжениях. Этот опыт позволяет на одном образце наблюдать плавный переход от дифракции когерентного излучения к классическому рассеянию. Эффект ДРС можно использовать для демонстрации рассеяния света при изучении этого явления в курсе общей физики.

В двух лабораторных работах исследуются уникальные оптические свойства холестерических жидких кристаллов. Изучаются селективное отражение света плоской текстурой холестерика и особенности прохождения света через холестерик. Определяется длина волны селективно отраженного света и по ней определяется шаг холестерической спирали. Электрооптическое поведение холестерика исследуется при раскручивании холестерической спирали переменным электрическим полем. В случае исходной плоской текстуры холестерика в ячейке типа сэндвич раскрутке спирали предшествуют текстурные преобразования, которые сопровождаются образованием двумерной

пространственно-периодической структуры, которая переходит в текстуру «отпечатков пальцев». При некотором пороговом напряжении наблюдается холестерико-нематический переход. Из результатов экспериментов определяется шаг холестерической спирали.

В вискозиметрии нематиков предложено использовать метод падающего шарика. В лабораторной работе определяются коэффициенты Миесовича методом Стокса, обеспечив четкую фиксацию условий эксперимента внешним магнитным полем.

Методом электропроводности определяются температурный интервал существования мезофазы и энергия активации электропроводности.

Все лабораторные работы отличаются простотой выполнения и не требуют сложного оборудования. Они помогут студентам не только освоить основы физики жидких кристаллов, но и приобрести элементарные навыки проведения экспериментов с жидкими кристаллами. Все эти работы в полном объеме могут выполнять студенты старших курсов в виде отдельного лабораторного практикума в сочетании с лекционным курсом «Физика жидких кристаллов». Отдельные работы могут быть использованы в курсе общей физики высшей школы. Некоторые лабораторные работы могут служить основой экспериментальных курсовых работ по физике.

2. Технология изготовления жидкокристаллических ячеек для исследования электрооптических и термооптических эффектов и проверка качества ориентации жидкого кристалла*

Цель работы. Ознакомиться с методикой и технологией изготовления жидкокристаллических ячеек для лабораторных исследований и методики работы с поляризационным микроскопом.

Задания

1. За рекомендованной литературой и п. 1.9 настоящего пособия ознакомиться с типами ориентации жидких кристаллов на твердых поверхностях и способами их ориентирования.
2. Изучить технологии получения гомеотропно и планарно ориентированных пленок жидких кристаллов.
3. Освоить процедуры сборки жидкокристаллических ячеек с ориентированными слоями жидкого кристалла заданной толщины.
4. Освоить методику работы с поляризационным микроскопом при проверке качества ориентации жидкого кристалла.

Литература

Гребенкин М. Ф. Жидкокристаллические материалы / М. Ф. Гребенкин, А. В. Иващенко. – М. : Химия, 1989. – 288 с.

Гриценко М. І. Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.

Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей; пер. с англ. / под ред. Г. Некрасова. – Минск : Университетское, 1986. – 104 с.

Томилин М. Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью / М. Г. Томилин. – СПб. : Политехника, 2001. – 325 с.

Жидкие кристаллы / под ред. С. И. Жданова. – М. : Химия, 1979. – 328 с.

Практическое выполнение работы

Приборы, оборудование и материалы

1. Поляризационный микроскоп (или оптический микроскоп со встроенными поляризатором и анализатором).
2. Образцы нематических и холестерических жидких кристаллов

* Работа рассчитана на инженерно-технических работников, которые готовят лабораторный практикум для студентов. Она будет полезна также студентам в их теоретической подготовке к выполнению лабораторных работ и в случае подготовки к выполнению экспериментальных курсовых и дипломных работ по этой тематике

разного типа. Термотропные жидкие кристаллы, необходимые для постановки лабораторных работ, можно приобрести в магазинах химических реактивов, или синтезировать в химических лабораториях. Информацию о жидких кристаллах можно найти в рекомендованной литературе.

3. Набор стеклянных пластинок толщиной $1,5 \div 2,5$ мм и размерами 15×40 мм и 20×60 мм с нанесенной на одну поверхность стекла прозрачной электропроводной пленкой SnO_2 (прозрачный электрод).

4. Набор фторопластовых конденсаторных пленок (фторопласт-4) толщиной 5, 10, 20, 50 и 100 мкм.

5. Растворители: гексан «чда», толуол «чда», бензол «чда», этиловый спирт, дистиллированная вода.

6. Набор медицинских шприцев объемом 1, 2 и 5 мл.

7. Набор химических стеклянных сосудов с притертыми пробками объемом 10, 20, 50 и 100 мл.

8. Вата, фильтровальная бумага.

9. Самодельные ячейки, изготовленные для электрооптических и термооптических исследований.

10 Печь муфельная до 200°C для нагревания образцов жидкого кристалла до изотропножидкого состояния.

11. Пинцет, шпатель, ножницы.

12. Набор поверхностно-активных веществ: лецитин, цетилпиридиний бромид, поливиниловый спирт.

Ход работы

1. Изучить конструкцию ячейки для исследования электрооптических эффектов в жидких кристаллах (рис. 1). Корпус ячейки состоит из двух пластин 1 и 6, изготовленных из алюминия, которые соединяются между собой четырьмя винтами. Между этими частями корпуса размещаются стеклянные пластинки 3 и 8, повернутые слоями SnO_2 один к другому и разделенные фторопластовыми прокладками 2 и 7. В зазоре между стеклянными пластинками находится пленка жидкого кристалла 4. Оптические наблюдения за изменениями в электрооптической ячейке ведутся сквозь отверстия в корпусе 5 и 9.

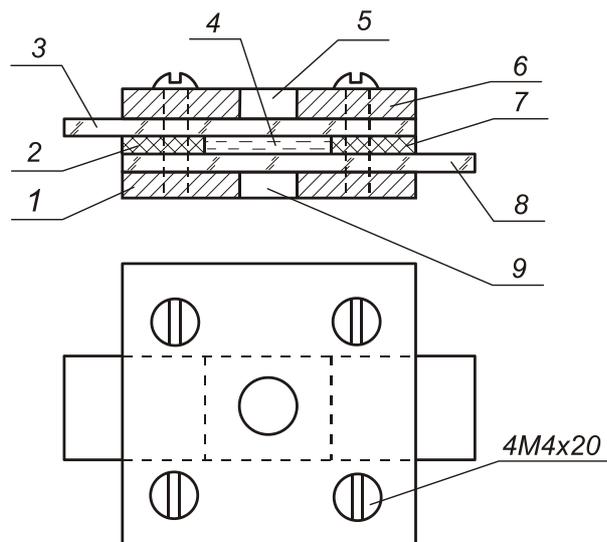


Рис. 1. Ячейка для электрооптических исследований (1,6 – металлические пластины; 2, 7 – фторопластовые прокладки; 3, 8 – стекла с токопроводящей прозрачной пленкой SnO₂; 4 – жидкий кристалл; 5,9 – отверстия для наблюдений)

2. Изучить конструкцию ячейки для наблюдения термооптических эффектов и фазовых переходов в жидких кристаллах. Конструкция ячейки предусматривает возможность нагревания образца до температур, которые значительно выше комнатной. Ячейка имеет вид цилиндрической толстостенной чашки 5, изготовленной из латуни или меди. В дне чашки сделано круглое отверстие 3 для наблюдения за текстурами. Такое же отверстие 9 предусмотрено и в металлической крышке 10, которая закрывает чашку сверху (рис. 2). В нижней части чашка имеет кольцевой паз, в который заложена нихромовая спираль 14, которая играет роль нагревателя. Спираль нагревателя изолирована от металлической чашки слоем базальтового картона 4. Охлаждение происходит на воздухе.

Для изоляции ячейки и уменьшения рассеяния тепла боковая поверхность и основа ячейки тоже изолируются базальтовым картоном. Для ускорения охлаждения крышка ячейки снимается и ячейка помещается под струю холодного воздуха от вентилятора. В дне корпуса просверлены четыре отверстия с резьбой под винт М3 для крепления

пластин 2 и 15, которые жестко скрепляют «сэндвич» из стеклянных пластин 6 и 11, разделенных фторопластовыми прокладками 7 и 12 и заполненный жидким кристаллом 8. Температура внутри ячейки фиксируется термометром или термопарой (на рис. не показаны), для которых в корпусе предусмотрено отверстие и защитную трубку для предотвращения повреждений термометра. Термопара необходима при автоматической обработке информации.

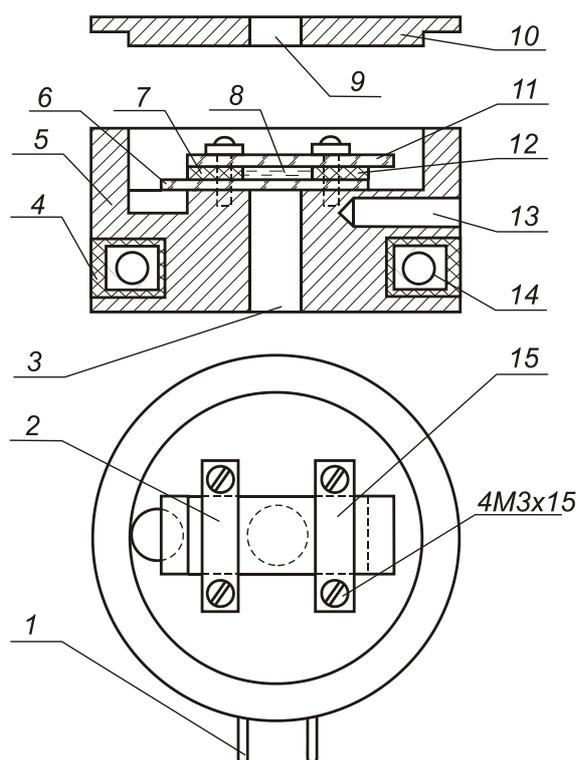


Рис. 2. Ячейка для изучения термооптических и электрооптических эффектов (1 – контакты нагревателя; 2, 15 – пластины крепления; 3, 9 – отверстия для оптических наблюдений; 4 – термоизоляция; 5 – чашка; 6, 11 – стекла с полупрозрачными электродами из SnO_2 ; 7, 12 – фторопластовые прокладки; 8 – жидкий кристалл; 10 – крышка; 13 – отверстие для термометра или термопары; 14 – спираль нагревателя)

3. Приготовить раствор ориентанта.

На аналитических весах взвесить дозу поверхностно-активного вещества (ПАВ). Определить соответствующий объем растворителя для обеспечения необходимой концентрации. Растворитель залить в стакан с ПАВ и тщательно перемешать до полного растворения ПАВ.

Раствор профильтровать через бумажный фильтр и залить в стакан с притертой пробкой. Срок пригодности раствора при хранении при температуре $0 \div 10$ °С не меньше 6 месяцев.

4. Очистить стеклянные пластины с нанесенной окисью SnO_2 . Качество и однородность ориентации жидкого кристалла, который находится в плоском капилляре, зависит, прежде всего, от чистоты поверхностей стеклянных пластин. Как новые стеклянные пластины, так и те, которые были уже в пользовании, подлежат следующей процедуре очищения:

- промыть струей гексана;
- промыть в толуоле с одновременным механическим протиранием ватой;
- промыть в дистиллированной воде;
- промыть спиртом;
- промыть в дистиллированной воде;
- высушить в сушильном шкафу.

Ускоренная процедура очистки стеклянных пластин состоит в травлении их в сильных окислителях: HNO_3 , KOH , NaOH , KCrO_4 . Время выдержки зависит от окислительной способности окислителя: от двух минут в HNO_3 до часов в KCrO_4 . Рецепт обработки стеклянной пластины с использованием азотной кислоты следующий:

- промыть в гексане с одновременным протиранием ватой;
- выдержать в 50 % растворе азотной кислоты на протяжении $2 \div 3$ минут;
- промыть в дистиллированной воде;
- высушить в сушильном шкафу.

Примечание. Все работы с растворителями и растворами для травления проводить в резиновых перчатках в вытяжном шкафу с соблюдением правил и нормативов техники безопасности и охраны труда.

5. Приготовить ячейки с гомеотропно ориентированным слоем жидкого кристалла.

Низкотемпературные жидкие кристаллы (температурный диапазон мезофазы лежит в пределах комнатных температур).

5.1. На стеклянные пластины со стороны SnO_2 нанести пленку ориентанта:

- на очищенную пластину размером 3x5 см нанести с помощью медицинского шприца каплю раствора ПАВ объемом $0,1 \div 0,15$ мл;
- покачиванием пластины в разные стороны заставить каплю раствора ПАВ равномерно распределиться на поверхности стекла;
- пластину высушить в вытяжном шкафу.

5.2. Подготовленную пластину поместить на нижнюю основу ячейки слоем ориентанта вверх, по краям наложить две пленки фторопласта заданной толщины ($20 \div 50$ мкм) и наложить сверху другую стеклянную пластину слоем ориентанта вниз. Фторопластовыми прокладками ограничивается зазор между стеклянными пластинками и объем жидкого кристалла. Для формирования жидкокристаллической пленки 5 см^2 и толщиной 50 мкм этот объем составляет $0,02 \div 0,03$ мл, который очень тяжело дозировать.

5.3. Заполнить объем плоского капилляра жидким кристаллом. Для этого через иглу медицинского шприца втягивается небольшая доза жидкого кристалла и на конце иглы формируется капля ЖК, которая удерживается силами поверхностного натяжения. Эту каплю поднести к зазору между пластинами. Жидкий кристалл силами поверхностного натяжения втянется в зазор. Через $5 \div 20$ мин. в зазоре формируется ориентированная пленка жидкого кристалла.

5.4. Для ускорения процесса ориентации и улучшения качества ориентации целесообразно заполненную жидким кристаллом ячейку нагреть до температуры изотропного перехода мезогена и медленно охладить ее на воздухе.

Высокотемпературные жидкие кристаллы (температурный диапазон мезофазы лежит выше комнатных температур).

5.5. Сначала выполнить пункты 5.1 и 5.2. Потом:

- мезоген в ампуле или во флаконе нагреть до температуры изотропного перехода;
- до такой же температуры нагреть все элементы ячейки;
- выполнить пункт 5.3;

– при необходимости выполнить пункт 5.4.

6. Подготовить стеклянные пластины для получения планарной ориентации.

Промытую пластину натереть в одном направлении фильтровальной бумагой или шерстяной тканью со стороны SnO_2 в течение 5÷7 мин. Лучшие результаты для получения планарной ориентации дает шлифование поверхности SnO_2 в одном направлении на войлочном круге, насаженном на вал электродвигателя, например, от швейной машины. Круг должен быть чистый, без следов шлифовальной пасты. После натирания пластину обдуть для удаления остатков волокон. Далее выполнить п. п. 5.2÷5.4 или 5.5.

7. Проверить качество ориентации жидкого кристалла с использованием поляризационного микроскопа.

Качество ориентации в жидкокристаллической ячейке и большинство исследований жидких кристаллов проводятся в поляризованном свете. Для таких исследований обычно используют поляризационный микроскоп, на который размещают жидкий кристалл в виде тонкой пленки, которая находится между прозрачными стеклянными пластинками (жидкокристаллическая ячейка).

7.1. Поляризационный микроскоп и методика работы с ним.

Поляризационный микроскоп используют для исследования прозрачных анизотропных препаратов в проходящем или непрозрачных объектов в отраженном поляризованном свете. Серийные поляризационные микроскопы поставляются с поляризационными приборами. Можно приспособить поляризационные приборы и в обычный оптический микроскоп.

Устройство, которое служит для получения линейно поляризованного света, называется поляризатором. Поляризатором может служить поляроидная пленка, вклеенная между двумя стеклянными пластинками, или поляризационная призма (например, призма Николь). Поляризатор, которым определяют поляризацию света, называется анализатором. Поляризатор и анализатор микроскопа обычно имеют одинаковую конструкцию. Анализатор располагают по ходу луча по-

сле поляризатора за образцом, обеспечивая возможность поворота плоскости поляризации каждого из них в пределах $0 \div 90^\circ$. Этим достигается возможность режима работы «в темном поле» (плоскости поляризации поляризатора и анализатора взаимно перпендикулярные) и «в светлом поле» (плоскости поляризации параллельные). Вращая анализатор можно выявить поляризацию света, который прошел через поляризатор, или выявить изменение поляризации, если за поляризатором установить исследуемый объект. Для исследований жидких кристаллов микроскоп должен иметь достаточное рабочее расстояние. Под рабочим расстоянием понимают расстояние от нижнего опорного торца оправы объектива до покровного стекла жидкокристаллической ячейки.

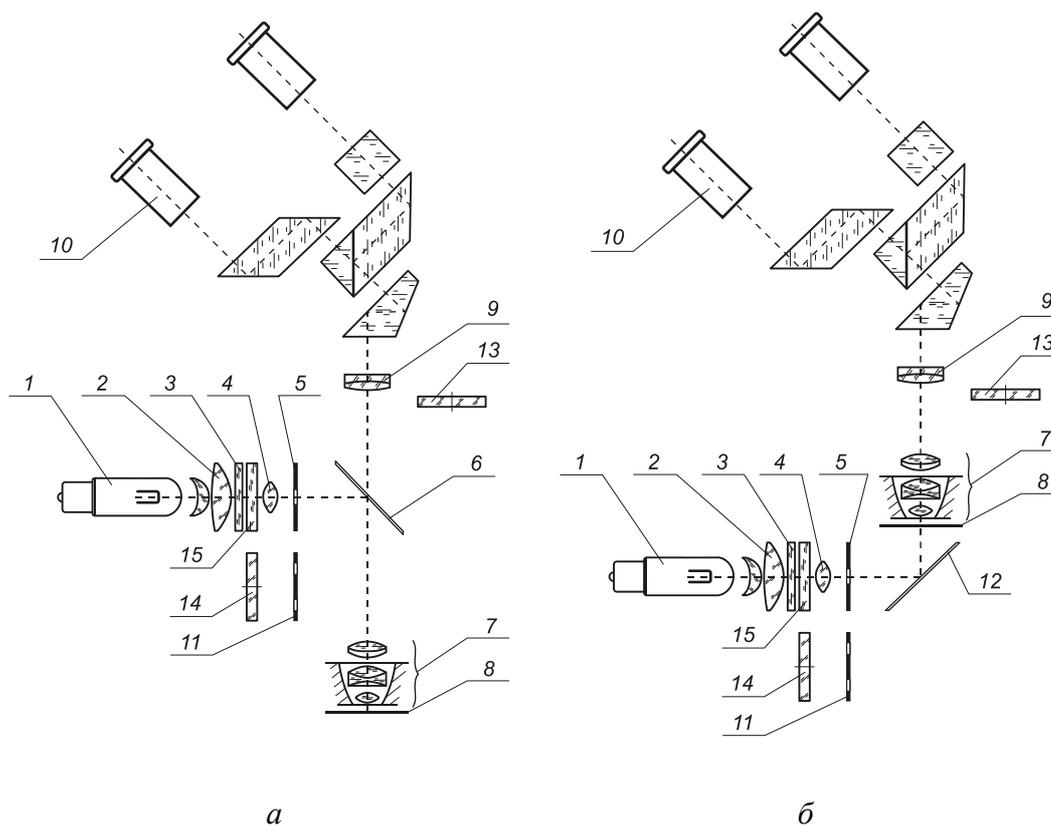


Рис. 3. Оптическая схема микроскопа: а) – для работы в отражённом свете; б) – в проходящем свете; 1 – лампа осветителя; 2 – конденсор; 3 – теплофильтр; 4 – линза; 5 – диафрагма; 6 – полупрозрачное зеркало; 7 – объектив; 8 – предметный столик; 9 – линза; 10 – окуляр; 11 – диафрагма тёмного поля; 12 – зеркало; 13 – анализатор; 14 – поляризатор; 15 – светофильтр

Микроскоп поставляется вместе с осветителем и системой питания. В комплект микроскопа входит также набор объективов и окуляров, которые обеспечивают возможность получения разных увеличений в широких границах. Если микроскоп имеет микрофотонасадку (типа МФН), то обеспечивается возможность фотографирования исследуемых объектов. Для фокусировки микроскопа на объект служит маховичок грубой подачи и барабан микрометрического механизма. На барабане микрометрической фокусировки указывается цена деления. В фокальной плоскости окуляров находятся сменные сетки с указанной ценой деления.

Среди микроскопов, которые выпускаются серийно, для работы с жидкими кристаллами хорошо подходят микроскопы серии МБС (микроскоп биологический стереоскопический) – для исследования образцов в проходящем свете, или микроскопы серии ММУ (микроскоп металлографический универсальный) – для работы в отраженном свете. Можно использовать также поляризационные микроскопы МИН-8, МБИ-11, МФН-11.2, или обычные: «Эрудит», «Биолан» и др.

На рис. 3 представлены оптические схемы поляризационного микроскопа для работы в отраженном (а) и проходящем (б) свете. При проведении исследований в неполяризованном свете в микроскопе предусмотрены механизмы введения – выведения поляроидов со светового пучка. Для фокусировки микроскопа на объект тубус микроскопа перемещают в вертикальном направлении с помощью механизма грубой подачи, а также механизма микрометрической фокусировки с точностью $2\div 5$ мкм. Внешний вид одного из микроскопов показан на рис. 4.

Для фотографирования микрообъектов бинокулярная насадка заменяется микрофотонасадкой, которая входит в комплектацию микроскопа. Из фотоаппарата снимается объектив и фотоаппарат закрепляется непосредственно на фотонасадку. Бинокулярная насадка и фотонасадка в отдельных типах микроскопов могут быть объединенными. Блок питания лампы микроскопа включается в сеть 220 В. Яркость освещения объекта регулируется диафрагмой 5, или изменением тока от блока питания. Поскольку в случае изменения напряжения питания

лампы меняется спектральный состав света, то при спектральных исследованиях яркость освещения объекта целесообразно регулировать с помощью диафрагмы 5 (рис. 3). Равномерность освещения объекта достигается вращением регулировочных винтов 30 и 31, а также винтов 18 (рис. 4). При этом диафрагма 5 должна быть введена в световой пучок и открыта на две трети (диафрагма 11 используется при работе в темном поле). Величину диафрагмы 5 необходимо подбирать опытным путем, достигая наилучшего изображения объекта: при недостаточно открытой диафрагме уменьшается яркость освещения объекта и не различаются отдельные детали, а при широко открытой диафрагме снижается контрастность изображения.

Для работы в поляризованном свете подвижную рамку 34 ввести в корпус осветителя до упора (диафрагма 5 в световом пучке). Рукоятками 21 и 22 перемещения столика 8 отцентровать его относительно светового пучка и разместить на столик объект. Ручками 35 и 29 грубой и микрометрической регулировки сфокусировать микроскоп на резкое изображение объекта. В поле зрения микроскопа выделить исследуемую деталь объекта. Отцентрировать столик с объектом так, чтобы во время вращения столика на 360° изображение исследуемой детали оставалось в центре поля зрения микроскопа. Вместо светофильтра 15 установить поляризатор 14. Анализатор 13 в оправе вставить в паз тубуса микроскопа. Установить взаимно перпендикулярно плоскости поляризации поляризатора и анализатора. При отсутствии объекта на столике в поле зрения окуляров будет наблюдаться максимальное затемнение. Положение «поляризатор и анализатор скрещены» обычно устанавливают по максимальному затемнению поля зрения окуляров при повороте анализатора еще до размещения объекта на предметный столик.

Исследование любого объекта с использованием поляризационного микроскопа нужно начинать с объективом, который обеспечивает наименьшее увеличение. Это позволит наблюдать больший участок на объекте при том же окуляре и позволит выбрать нужное место на объекте для детального исследования. При работе с сильным объекти-

вом механизмом грубой фокусировки приблизить препарат почти до касания с объективом. После этого, наблюдая в окуляры микроскопа и действуя микрометрической подачей, добиться четкого изображения объекта. При этом постоянно следить за тем, чтобы при повороте столика 8 микроскопа изображение исследуемого участка оставалось в центре поля зрения.

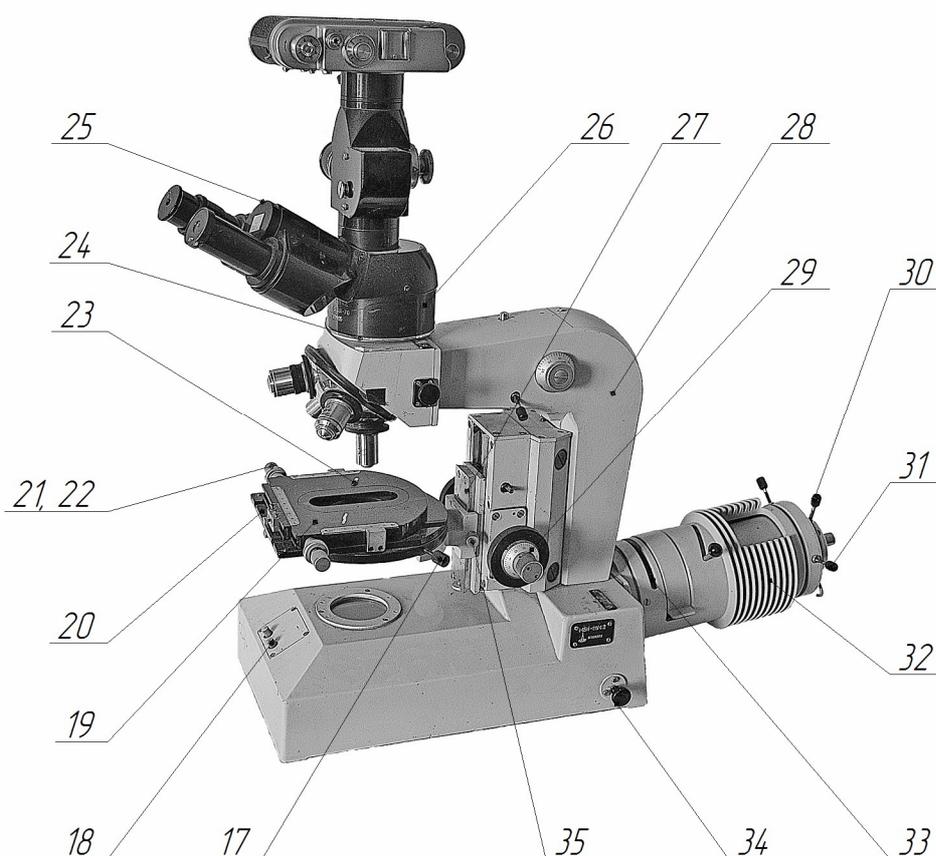


Рис. 4. Внешний вид микроскопа

7.2. Проверить качество ориентации жидкого кристалла в ячейке.

Проверку провести путем визуальных наблюдений жидкокристаллической ячейки в поле зрения поляризационного микроскопа при взаимно перпендикулярных плоскостях поляризации поляризатора и анализатора.

Однородная гомеотропная ориентация в поляризационный микроскоп наблюдается как однородное темное поле зрения, контраст ко-

того не меняется в случае вращения ячейки вокруг вертикальной оси на 360° . Наклонная ориентация во время вращения ячейки проявляется как локальные области, которые просветляются на темном фоне. Локальные нарушения ориентации и разной природы топологические дефекты в жидком кристалле также проявляются как локальные белые или цветные пятна на темном фоне.

Однородная планарная ориентация жидкого кристалла в поле зрения поляризационного микроскопа при скрещенных поляроидах имеет вид однородного светлого поля. Неоднородность ориентации проявляется как локальные пятна другой интенсивности.

Оптическую картину тонкого слоя жидкого кристалла, которая рассматривается в поляризационный микроскоп, называют текстурой. За видом текстур идентифицируют тип мезофазы.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково устройство жидкокристаллической ячейки для электрооптических исследований?
2. Охарактеризуйте основные типы ориентации жидких кристаллов в электрооптических ячейках.
3. Опишите наиболее известные методы ориентирования жидких кристаллов на твердых поверхностях.
4. Объясните эмпирическое правило Фриделя – Крейга – Кметца.
5. Назовите наиболее распространенные ориентанты для жидких кристаллов. В чем состоит физический механизм ориентирования молекул с использованием сурфактантов?
6. Назовите способы нанесения ориентирующих покрытий.
7. Как оценить качество ориентации жидкого кристалла в электрооптической ячейке?
8. Объясните методику работы с поляризационным микроскопом.

3. Изучение фазовых состояний жидких кристаллов за изменением их текстур

Цель работы. Научиться за видом текстур определять тип мезофазы.

Задания

1. За рекомендованной литературой и пп. 1.8, 2.4, и 5.2 настоящего пособия ознакомиться с текстурами нематиков и холестериков, а также фазовыми превращениями в жидких кристаллах.
2. Исследовать текстуры гомеотропно и планарно ориентированных нематиков.
3. Провести наблюдение текстур разных модификаций жидких кристаллов на отдельных образцах.
4. Определить температуры фазовых переходов между разными полиморфными модификациями исследуемых мезогенов. Построить схемы фазовых превращений.

Литература

Гриценко М. І. Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.

Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов / А. П. Капустин. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

Томилин М. Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью / М. Г. Томилин. – СПб. : Политехника, 2001. – 325 с.

Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы / И. Г. Чистяков. – М. : Наука, 1966. – 127 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Поляризационный микроскоп типа МБИ-11 с системой подсветки.
2. Жидкокристаллическая ячейка с нагревателем для термооптических исследований и термопарой (или термометром).
3. Образцы с жидкими кристаллами:
 - образец 1: нематик МББА с гомеотропной ориентацией директора. Толщина 20 мкм.
 - образец 2: нематик 5ЦБ с планарной ориентацией директора. Толщина 20 мкм.
 - образец 3: нематик МББА неориентированный. Толщина 100 мкм.

- образец 4: нематик МББА неориентированный. Толщина 10 мкм.
- образец 5: нематик 5ЦБ неориентированный. Толщина 100 мкм.
- образец 6: нематик 5ЦБ неориентированный. Толщина 10 мкм.
- образец 7: холестерик холестерилпеларгонат (X–нонаноат) неориентированный. Толщина 50 мкм. Имеет монотропную смектику.
- образец 8: нематик с монотропной смектикой С фенилбензоат неориентированный. Толщина 50 мкм.

Ход работы

1. Вращая анализатор относительно поляризатора получить минимум пропускания света (темное поле зрения в микроскопе).
2. Разместить на предметный столик поляризационного микроскопа поочередно образец 1 и 2 и исследовать при комнатной температуре планарную и гомеотропную текстуру нематика, отметив признаки этих текстур.
3. Разместить на предметный столик поляризационного микроскопа термооптическую ячейку, меняя в ней последовательно образцы 3, 4, 5, 6, 7, 8. Нагревая и охлаждая образцы с жидкими кристаллами, провести наблюдение текстур и фазовых преобразований, фиксируя температуры фазовых переходов. Контроль за температурой проводить с помощью термометра, или медь-константановой термопары, один спай которой находится в непосредственном контакте с жидкокристаллической ячейкой, а другой – в сосуде с тающим льдом. Построить для исследуемых жидких кристаллов схемы фазовых переходов. Сравнить с литературными данными.

Примечание. Все образцы для исследований готовятся лаборантом заблаговременно.

Практические советы

Конструкция термооптической ячейки предусматривает наличие градиента температуры в плоскости образца, что дает возможность наблюдать за движением границы между фазами во время нагревания и охлаждения в области температур фазовых переходов. Для обеспечения «более квазистационарных» условий наблюдения нагревание

нужно проводить довольно медленно, фиксируя визуально движение границы между фазами от более нагретых краев ячейки к менее нагретой ее середине. Для наблюдения образцов при охлаждении можно использовать еще один микроскоп.

При исследовании образца 7 сначала наблюдается эстетически привлекательные ярко окрашенные разноцветные текстуры твердого кристалла, которые при нагревании постепенно теряют свою окраску, когда твердый кристалл переходит в мезофазу, а потом в изотропную жидкость. При охлаждении из изотропной жидкости образуется холестерик или монотропный смектик *C* в зависимости от скорости охлаждения. На образце 7 есть возможность наблюдать так называемую голубую фазу. Ее наблюдать тяжело, поскольку она существует в очень узком (< 1 °C) температурном интервале при переходе из изотропной жидкости в холестерическую мезофазу.

При наблюдении образца 8 твердый кристалл плавится в нематическую фазу, которая при дальнейшем нагревании превращается в изотропную жидкость. Из изотропной фазы, в зависимости от скорости охлаждения, может образовываться нематическая или монотропная смектическая *C* фаза.

Вопросы для самоконтроля

1. Как можно выявить жидкокристаллическое состояние вещества?
2. Назовите варианты классификации жидких кристаллов.
3. Охарактеризуйте надмолекулярную структуру нематических, холестерических и смектических жидких кристаллов.
4. Опишите наиболее типичные текстуры неориентированных нематических, холестерических и смектических жидких кристаллов.
5. Приведите схемы фазовых преобразований для энантиотропных и монотропных жидких кристаллов.
6. Объясните явление полиморфизма в жидких кристаллах.
7. В чем состоит метод поляризационно-микроскопических исследований жидких кристаллов?
8. Какие признаки фазовых переходов первого и второго рода?

4. Определение шага холестерической спирали методом исследования текстур холестериков

Цель работы. Исследовать характерные текстуры ориентированных холестерических жидких кристаллов и определить шаг холестерической спирали.

Задания

1. За рекомендованной литературой и пп. 5.1, 5.2, и 5.3 настоящего пособия ознакомиться с надмолекулярной структурой холестериков и методиками определения шага холестерической спирали.
2. Исследовать текстуру Кано – Гранжана в клинообразной ячейке и определить равновесный шаг холестерической спирали.
3. Определить шаг спирали за текстурой «отпечатков пальцев».
4. Исследовать планарную текстуру холестерика для определения шага холестерической спирали за длиной волны селективно отраженного света от этой текстуры.

Литература

- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.
- Чандрасекхар С.* Жидкие кристаллы / С. Чандрасекхар. – М. : Мир, 1980. – 344 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Поляризационный микроскоп с осветителем.
2. Жидкокристаллическая ячейка для оптических исследований.
3. Набор образцов с холестерическими жидкими кристаллами:
 - образец 1: клинообразная ячейка с планарно ориентированным холестериком;
 - образец 2: ячейка с гомеотропно ориентированным холестериком;
 - образец 3: ячейка с планарно ориентированным холестериком.

Ход работы

1. Включить осветитель микроскопа. Вращая анализатор относи-

тельно поляризатора достичь минимума пропускания света (темное поле зрения в микроскопе).

2. Разместить на предметный столик поляризационного микроскопа клинообразную ячейку с планарным слоем холестерика (образец 1). Достичь в поле зрения поляризационного микроскопа четкого изображения текстуры. Определить шаг спирали по дисклинациям Кано – Гранжана за формулой: $P_0 = 2l\alpha$, где l – расстояние между линиями дисклинаций, которое находится по градуированной шкале с делениями, цена которых указана в паспорте микроскопа. Угол наклона α брать в радианах.

3. Заменить образец 1 на образец 2. Достичь в поле зрения поляризационного микроскопа четкого изображения текстуры «отпечатков пальцев» в монохроматическом свете. Измерить 3÷4 значения расстояния между темными или светлыми линиями текстуры. За средним значением этого расстояния определить шаг холестерической спирали.

4. Поместить на предметный столик микроскопа образец 3. Качественно описать изменения окраски планарной текстуры холестерика при изменении угла наблюдения. Качественно оценить шаг холестерической спирали за формулой: $P = \lambda \bar{n}$, где λ – длина волны отраженного света в перпендикулярном к ячейке направлении. Принять $\bar{n} \approx 1,5$.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите три типа холестериков.
2. Объясните механизм возникновения линий Кано – Гранжана в клинообразной ячейке с планарным слоем холестерика.
3. При каких условиях возникает текстура «отпечатков пальцев»?
4. Как объяснить изменение цвета планарного слоя холестерика в зависимости от угла наблюдения?
5. Обоснуйте экспериментальные методики определения шага холестерической спирали.

5. Переход Фредерикса в электрическом поле (S-эффект)

Цель работы. Исследовать закономерности протекания ориентационного электрооптического S-эффекта с использованием двойного лучепреломления.

Задания

1. За рекомендованной литературой и пп. 3.2, 3.3 настоящего пособия ознакомиться с физическими процессами, которые протекают при переходах Фредерикса.
2. Провести наблюдения за протеканием электрооптического S-эффекта в поле зрения поляризационного микроскопа при освещении белым и монохроматическим светом.
3. По результатам исследований S-эффекта определить коэффициент упругости жидкого кристалла и электрическую длину когерентности.

Литература

- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Де Жен П.* Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М. : Мир, 1977. – 400 с.
- Пикин С. А.* Структурные превращения в жидких кристаллах / С. А. Пикин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.
- Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Поляризационный микроскоп с системой подсветки.
2. Электрооптическая ячейка с планарно ориентированным нематиком с $\Delta\varepsilon > 0$ (5ЦБ).
3. Генератор ГЗ-112.
4. Цифровой вольтметр типа Щ-4300.
5. Светофильтры или гелий-неоновый лазер.

Ход работы

1. Включить осветитель микроскопа. Установить положение анализатора относительно поляризатора так, чтобы достичь затемнения в поле зрения микроскопа (скрещенные поляроиды).

2. Разместить на предметный столик поляризационного микроскопа электрооптическую ячейку с планарно ориентированным нематиком с $\Delta\varepsilon > 0$. Повернуть ячейку под объективом микроскопа так, чтобы интенсивность света, проходящего через окуляр, была максимальной. Это соответствует углу $\beta = 45^\circ$ в формуле: $I = I_0 \sin^2 2\beta \cdot \sin^2(\Delta\varphi/2)$.

3. Присоединить электроды ячейки к клеммам генератора и установить на нем частоту 1000 Гц. Подключить вольтметр.

4. Увеличивая плавно напряжение на выходе генератора от 0 до 10 В, а потом уменьшая ее до 0, наблюдать в окуляр за изменением интерференционных цветов в случае освещения ячейки белым светом.

5. Наблюдать осцилляции интенсивности света в окуляре при освещении монохроматическим светом. Для этого использовать гелий-неоновый лазер, или красный светофильтр. Зафиксировать положения интерференционных минимумов интенсивности света, которым соответствует разность фаз $\Delta\varphi = 2m\pi$. Определить значения напряжений, которым соответствуют минимумы интенсивности при $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Данные занести в таблицу. Построить график $\Delta\varphi = f(U)$. График аппроксимировать линейной зависимостью $\Delta\varphi$ от U . За точкой пересечения линейной зависимости $\Delta\varphi = f(U)$ с осью абсцисс найти пороговое напряжение перехода Фредерикса U_{π} .

6. Определить модуль упругости для деформации поперечного изгиба K_{11} , используя формулу: $U_{\pi} = \pi\sqrt{K_{11}/\varepsilon_0\Delta\varepsilon}$.

7. Установить напряжение U при котором происходит переход к гомеотропной ориентации. В окуляре будет наблюдаться максимальное затемнение. За формулой $\xi_E = (d/U)\sqrt{K_{11}/\varepsilon_0\Delta\varepsilon}$ определить электрическую длину когерентности. Толщина образца $d = 20$ мкм, $\Delta\varepsilon = 13$.

8. Проанализировать полученные результаты, сравнив с литературными данными. Сделать выводы.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит физический смысл переходов Фредерикса?
2. Охарактеризуйте основные этапы протекания ориентационных электрооптических эффектов.
3. Опишите условия наблюдения электрооптического S -эффекта.
4. Какой тип деформации жидкого кристалла является основным при протекании S -эффекта? Объясните физическую суть этой деформации.
5. Объясните причину изменения цветов при наблюдении S -эффекта.
6. Обоснуйте природу осцилляций монохроматического света в электрооптических опытах.
7. Какой физический смысл понятия электрической длины когерентности?

6. Двойное лучепреломление в нематическом жидком кристалле с $\Delta\varepsilon < 0$, управляемое электрическим полем (V -эффект)

Цель работы. Ознакомиться с закономерностями протекания электрооптического V -эффекта за наблюдениями двойного лучепреломления.

Задания

1. За рекомендуемой литературой и пп. 3.2, 3.3 настоящего пособия ознакомиться с физическими механизмами протекания электрооптических эффектов.
2. Исследовать ход электрооптического V -эффекта с использованием двойного лучепреломления в нематике с $\Delta\varepsilon < 0$. Провести наблюдения за протеканием V -эффекта при освещении электрооптической ячейки белым и монохроматическим светом.
3. По результатам исследований V -эффекта определить пороговое напряжение этого эффекта и сравнить его с теоретически рассчитанным.

Литература

- Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І. Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К.: Академія, 2012. – 272 с.
- Де Жен П. Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М. : Мир, 1977. – 400 с.
- Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах / С. А. Пикин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Поляризационный микроскоп с системой подсветки.
2. Электрооптическая ячейка с гомеотропной ориентацией нематика с $\Delta\epsilon < 0$ (МББА).
3. Генератор ГЗ-112.
4. Цифровой вольтметр Щ-4300.
5. Светофильтры или гелий-неоновый лазер.

Ход работы

1. Ячейку с нематиком разместить на предметный столик поляризационного микроскопа, скрестив предварительно поляризатор и анализатор.

2. Присоединить электроды ячейки к клеммам генератора и установить на нем частоту 1000 Гц. Подключить вольтметр. Осветить ячейку белым светом.

3. Увеличивая плавно напряжение на выходе генератора от 0 до 10 В, а потом плавно его уменьшая до 0 наблюдать в окуляр микроскопа картину изменения интерференционных цветов.

4. Наблюдать осцилляции интенсивности света в окуляре при освещении монохроматическим светом. Для этого использовать гелий-неоновый лазер, или красный светофильтр. Зафиксировать положение интерференционных минимумов интенсивности света, которым соответствует разность фаз $\Delta\varphi = 2m\pi$. Определить значения напряжений, которым соответствуют минимумы интенсивности при $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Данные занести в таблицу. Построить график $\Delta\varphi = f(U)$. График аппроксимировать линейной зависимостью $\Delta\varphi$ от U . За точкой пересечения линейной зависимости $\Delta\varphi = f(U)$ с осью абсцисс найти пороговое напряжение перехода $U_{\text{п}}$. Сравнить его с теоретически рассчитанным за формулой

$$U_{\pi} = \pi \sqrt{\frac{K_{33}}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon|}}, \text{ где } K_{33} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ Н; } \Delta\varepsilon = -0,7.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните физическую природу переходов Фредерикса.
2. Охарактеризуйте основные этапы протекания ориентационных электрооптических эффектов.
3. Опишите условия наблюдения электрооптического *B*-эффекта.
4. Какой тип деформации жидкого кристалла является основным при протекании *B*-эффекта? Объясните физическую суть этой деформации.
5. Объясните причину изменения цветов при наблюдении *B*-эффекта.
6. Объясните природу осцилляций монохроматического света в электрооптических опытах.

7. Исследование электрогидродинамических эффектов в нематических жидких кристаллах

Цель работы. Ознакомиться и исследовать физические процессы, которые определяют протекание электрогидродинамических эффектов в нематиках.

Задания

1. За рекомендованной литературой и пп. 4.1, 4.2, и 4.3 настоящего пособия ознакомиться с физическими процессами, которые приводят к возникновению электрогидродинамических эффектов в нематиках с $\Delta\varepsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$.
2. Исследовать частотную зависимость порогового напряжения образования доменов Капустина – Вильямса и определить критическую частоту ν_k , при которой меняется режим электрогидродинамической неустойчивости.
3. Путем наблюдения ознакомиться с процессом формирования центров рассеяния в электрооптическом эффекте динамического рассеяния света в нематике.

Литература

- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.

Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах / С. А. Пикин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.

Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Электрооптическая ячейка типа «сэндвич» с планарной ориентацией нематика с $\Delta\epsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$. Для обеспечения исследований при комнатной температуре используется нематическая смесь на основе МББА – ЭББА, или однокомпонентный нематик МББА. Толщина слоя нематика задается фторопластовыми прокладками и составляет $20 \div 50$ мкм. Планарная ориентация нематика создается путем натирания мехом в одном направлении внутренних поверхностей стеклянных пластинок с полупрозрачными электродами, обеспечивая в этом направлении однородную ориентацию директора L .

2. Поляризационный микроскоп с системой подсвечивания, или другой оптический микроскоп с приспособленными поляроидами.

3. Генератор ГЗ-34.

4. Цифровой вольтметр типа Щ-4300.

Ход работы

1. Разместить на предметный столик поляризационного микроскопа электрооптическую ячейку с планарно ориентированным нематиком. Подключить к ячейке генератор и цифровой вольтметр. Установить положение поляризатора, которое обеспечивает наиболее выразительное изображение доменов.

2. Установить на генераторе частоту 20 Гц. Плавно повышать напряжение до появления доменов. Полученное значение порогового напряжения U_D занести в таблицу.

3. Увеличивая дальше напряжение, установить пороговое напряжение динамического рассеяния света $U_{ДРС}$. При дальнейшем повышении напряжения наблюдать динамическое рассеяние света.

4. Повторить аналогичные наблюдения и измерения при других частотах. Измерение проделать для 10 – 12 частот. Диапазон частот

выбрать в зависимости от проводимости нематика. Составить таблицу измерений.

5. По данным таблицы построить график частотной зависимости порогового напряжения образования доменов Капустина – Вильямса в полулогарифмическом масштабе.

6. По графику определить критическую частоту ν_k . По результатам наблюдений и измерений сформулировать выводы.

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните экспериментальные условия наблюдения доменов Капустина – Вильямса.
2. Раскройте физическую суть «аномального» ориентирования нематиков электрическим полем.
3. Охарактеризуйте физическую природу доменов Капустина – Вильямса.
4. Объясните механизмы возникновения стабилизирующих и дестабилизирующих вращающих моментов, которые вызывают неустойчивости в жидких кристаллах.
5. Раскройте механизм протекания электрогидродинамических неустойчивостей в режиме проводимости и диэлектрическом режиме. Как влияет частота переменного электрического поля на ход этих неустойчивостей?
6. Проанализируйте, как развиваются электрогидродинамические неустойчивости в нематике.
7. Как можно избежать влияния электрических токов на ход электрооптических эффектов в жидких кристаллах?

8. Изучение эффекта динамического рассеяния света в нематиках

Цель работы. Экспериментально изучить эффект динамического рассеяния света (ДРС) в нематиках и исследовать зависимость размеров центров рассеяния от напряжения.

Задания

1. За рекомендованной литературой и п. 4.1 настоящего пособия изучить физические процессы в нематиках с $\Delta\varepsilon < 0$, которые приводят к эффекту ДРС.
2. Экспериментально исследовать влияние напряжения на характер рассеяния монохроматического света. Исследовать форму индикатрис рассеяния для трех разных напряжений в диапазоне существования ДРС.
3. Исследовать влияние напряжения на среднестатистические размеры центров рассеяния света. Результаты исследований отобразить графически и сделать соответствующие выводы.

Литература

- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Гриценко Н. И.* Влияние электрического поля на размеры рассеивающих центров в нематических жидких кристаллах / Н. И. Гриценко, Н. В. Мошель // Укр. физический журнал. – 1978. – Т.23, №2 – С. 224 – 228.
- Капустин А. П.* Экспериментальные исследования жидких кристаллов / А. П. Капустин. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Оптическая скамья.
2. Гелий-неоновый лазер.
3. Электрооптическая ячейка с нематиком (смесь 2/3 МББА + 1/3 ЭББА).
4. Блок питания электрооптической ячейки.
5. Специальное устройство для снятия индикатрисы рассеяния.
6. Фотоприемник (фотодиод).
7. Индикатор (микроамперметр до 1 мА).
8. Ограничивающий резистор.
9. Блок питания фотоприемника.

Описание экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 5. На оптической скамье устанавливаются лазер, предметный столик с электрооптической ячейкой, устройство для снятия индикатрис рассеяния света с фотоприемником и белый экран. Устройство для снятия индикатрис рассеяния представляет собой кронштейн, который поворачивается вокруг вертикальной оси OO' на угол $\pm 90^\circ$ относительно направления лазерного луча. Ось поворота кронштейна проходит через вертикальную ось симметрии электрооптической ячейки, закрепленной на столике. Оптическая система центрируется так, чтобы луч лазера, пройдя через центр электрооптической ячейки, попадал на фотоприемник, или экран. Отсчет угла поворота фотоприемника относительно оси светового пучка отсчитывается визуально по угловой шкале. Установка позволяет одновременно снимать индикатрисы рассеяния света при ДРС и визуально наблюдать на экране оптические картины распределения интенсивности света при дифракции на доменах Капустина-Вильямса и при рассеянии на оптических неоднородностях нематической ячейки.

Классическим нематиком, удобным для наблюдений эффекта ДРС, является смесь $2/3$ МББА + $1/3$ ЭББА, которая имеет широкий интервал существования нематической мезофазы $\Delta t = -12 \div +54$ °С, негативную анизотропию диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon = -0,37$ и удельную электропроводность $\sigma \approx 10^{-8}$ Ом⁻¹м⁻¹. Для экспериментов используется электрооптическая ячейка с планарно ориентированным нематиком. Толщина слоя нематика задается тонкой фторопластовой прокладкой и составляет 50 мкм. Рабочая площадь ячейки $S = 1$ см².

Ход работы

1. Собрать на оптической скамье экспериментальную установку. Включить лазер и отцентровать оптическую систему установки. Включить блоки питания электрооптической ячейки и фотоприемника. Проверить работу устройства для снятия индикатрис рассеяния.

2. Провести визуальные наблюдения на экране дифракцию лазерного излучения на доменах Капустина-Вильямса и оптических картин

рассеяния лазерного света в режиме ДРС. Для этого плавно увеличивая напряжение на электрооптической ячейке следить за изменени-

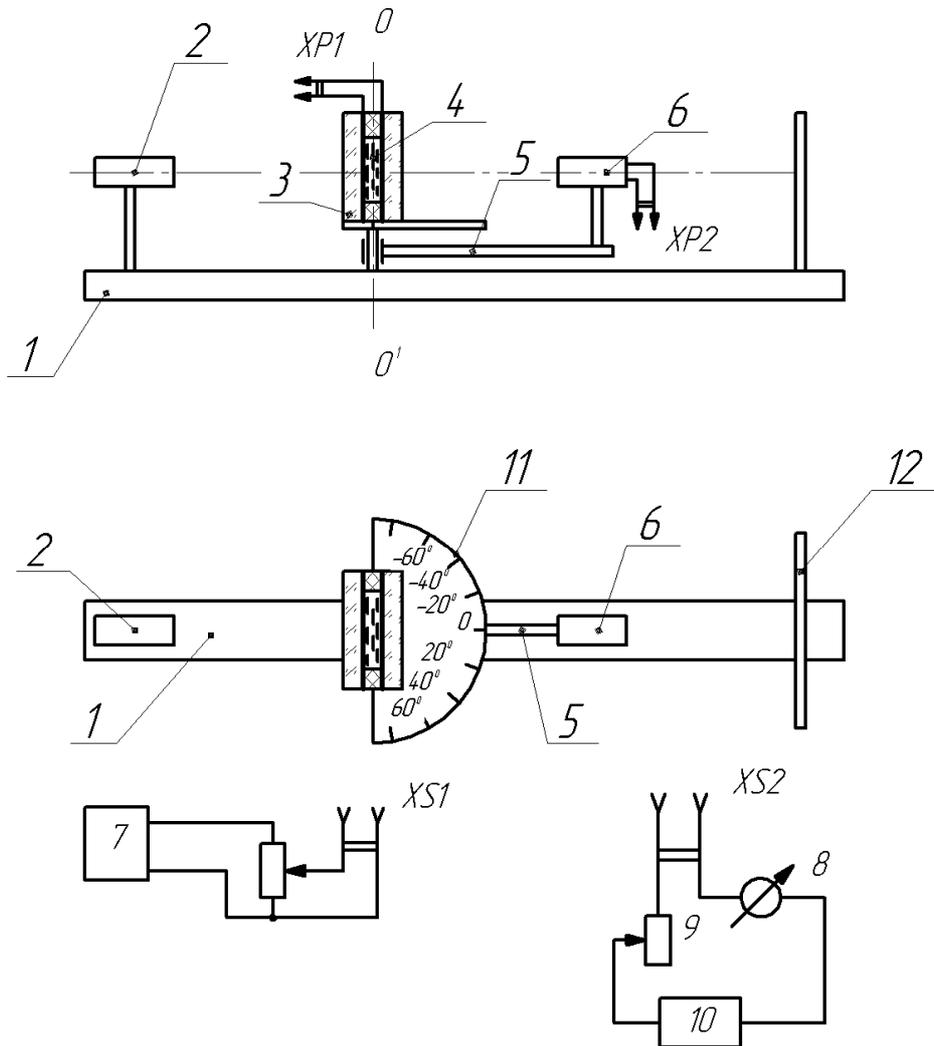


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для исследований динамического рассеяния света в нематике (1 – оптическая скамья; 2 – лазер; 3 – предметный столик; 4 – электрооптическая ячейка; 5 – поворотный кронштейн; 6 – фотоприёмник; 7 – блок питания электрооптической ячейки; 8 – микроамперметр; 9 – ограничивающий резистор; 10 – блок питания фотоприёмника; 11 – шкала угломера; 12 – белый экран)

ем картины на экране от момента начала формирования доменной структуры, до ее разрушения и рассеяния в режиме ДРС (максимальное напряжение 100 В).

3. Исследовать индикатрисы рассеяния монохроматического света в тонком слое нематика. Для этого установить напряжение на ячей-

ке, которое превышает пороговое напряжение для ДРС на $2\div 3$ В. Кронштейн 5 с фотоприемником 6 выставить в среднее положение. Включить блок питания 10 и изменением напряжения питания фотоприемника и сопротивления резистора 9 установить на индикаторе 8 значение фототока, которое составляет $0,8\div 0,9$ от максимального. При неизменных напряжениях от блоков 7 и 10 зафиксировать зависимость фототока от угла рассеяния в пределах $-90\div +90^\circ$, рационально выбрать углы рассеяния. Опыт повторить еще для двух напряжений на ячейке через интервал $10\div 15$ В. Данные исследований занести в таблицу, которую составить самостоятельно. В полярной системе координат построить графики зависимости фототока от угла рассеяния. Фототок откладывать в относительных единицах: $j = I/I_0$, где I – фототок фотоэлемента при напряжении ДРС, I_0 – фототок фотоэлемента при отсутствии напряжения. Индикатрисы рассеяния света, полученные при разных напряжениях, отложить на одном графике. Сравнить эти индикатрисы и объяснить изменение их формы в зависимости от напряжения.

4. Исследовать зависимости среднестатистических размеров центров рассеяния при ДРС от напряжения, приложенного к электрооптической ячейке. Для этого установить напряжение на ячейке, которое превышает пороговое напряжение для ДРС на $5\div 6$ В. Плавно вращая кронштейн 5 с фотоприемником 6 в пределах $10\div 80^\circ$, зафиксировать угол α , при котором фототок будет максимальным. Увеличивая напряжение через каждые $2\div 3$ В, проделать опыт $10\div 15$ раз. За формулой $d = \lambda/\sin \alpha$ рассчитать среднестатистические размеры центров рассеяния при разных напряжениях на ячейке. Длина волны гелий-неонового лазера $\lambda = 0,63$ мкм. Данные измерений и вычислений занести в таблицу. Построить график зависимости среднестатистических размеров центров рассеяния света при ДРС от напряжения на электрооптической ячейке. Сделать выводы.

Примечание. Все образцы для исследований готовятся лаборантом заблаговременно.

Вопросы для самоконтроля

1. Объясните экспериментальные условия для наблюдения эффекта динамического рассеяния света.
2. Обоснуйте название «динамическое рассеяние света».
3. Раскройте физический механизм процесса динамического рассеяния света.
4. Какая роль проводимости нематика при протекании эффекта ДРС?
5. Влияет ли начальная ориентация нематика на возникновение и протекание ДРС?
6. Как меняется интенсивность рассеянного света при ДРС от напряжения?
7. Назовите наиболее известные применения эффекта ДРС.

9. Селективное отражение света холестерическими жидкими кристаллами

Цель работы. Ознакомиться с особенностями отражения и пропускания света холестерическими жидкими кристаллами.

Задания

1. За рекомендованной литературой и пп. 5.1, 5.3 настоящего пособия изучить оптические свойства холестериков, обусловленные спиральностью их структуры.
2. Исследовать экспериментально селективное отражение и пропускание света планарной текстурой холестерика.
3. Определить шаг холестерической спирали за длиной волны селективно отраженного света.

Литература

- Беляков В. А.* Оптика холестерических жидких кристаллов / В. А. Беляков, А. С. Сонин. – М. : Наука, 1981. – 360 с.
- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Де Жен П.* Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М. : Мир, 1977. – 400 с.
- Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Ячейка с планарно ориентированным холестерическим жидким кристаллом и пустая ячейка.
2. Монохроматор УМ-2.
3. Лампа накаливания с источником питания.
4. Источник постоянного тока Б5-47.
5. Цифровой вольтметр постоянного тока Щ1516.
6. Магазин сопротивления Р33.
7. Фотодиод ФД24К в комплекте со светозащитным чехлом.
8. Фокусирующая линза.

Описание экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 6. Лучи от источника света 5 через линзу 4 попадают в монохроматор 3. Пройдя входную щель и коллиматор, они попадают на призму, которая разлагает белый свет в спектр. Вращая призму с помощью специального барабана со шкалой, на выходной щели монохроматора получают свет определенной длины волны. Монохроматический свет, пройдя ячейку с жидким кристаллом 2, попадает на фотодиод $VD1$, включенный в обратном направлении. Пропускание T рассчитывается за формулой:

$$T = \frac{U_{\text{рк}}}{U} 100 \%, \quad (1)$$

где $U_{\text{рк}}$ – падение напряжения на резисторе $R1$ при прохождении света через ячейку с жидким кристаллом 2; U – падение напряжения на резисторе $R1$ при прохождении света через пустую ячейку 7.

Ход работы

1. За описанием экспериментальной установки и инструкциями к приборам рассмотреть их схемы.
2. Установить на вольтметре PVI верхнюю предел измерений $U_0 = 50$ В. На источнике питания фотодиода установить значение напряжения $U_0 \leq 30$ В. На магазине сопротивлений $R2$ установить мак-

симальное сопротивление 99999,9 Ом. Закрывать фотодиод защитным чехлом.

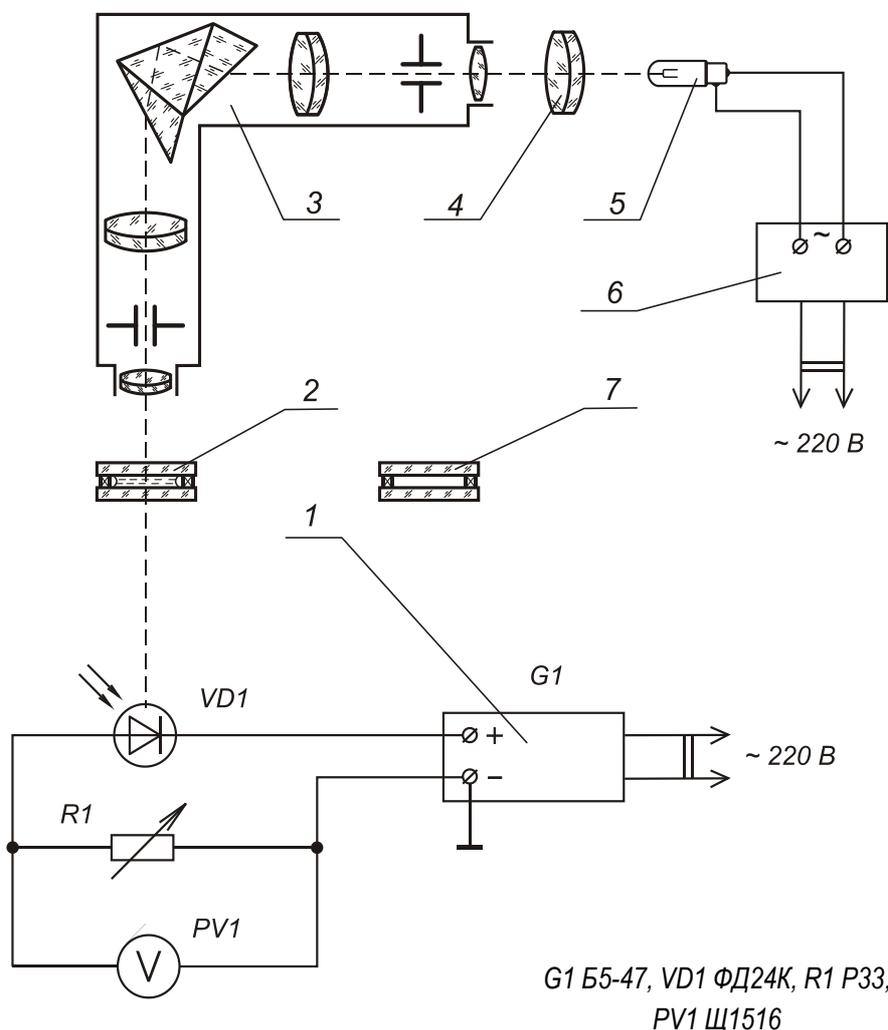


Рис. 6. Схема экспериментальной установки для исследования пропускания жидкокристаллической ячейки (1 – источник питания фотодиода Б5-47; 2 – ячейка с жидким кристаллом; 3 – монохроматор УМ-2; 4 – линза; 5 – источник света; 6 – блок питания источника света; 7 – ячейка без жидкого кристалла)

3. Включить на вольтметре *PV1* и источнике питания фотодиода 1 переключатели «Сеть» и прогреть приборы в течение 10 минут.
4. Включить в сеть источник питания 6 осветительной лампы накаливания.
5. Сфокусировать свет на входную щель монохроматора.

6. За выходной щелью монохроматора разместить ячейку с жидким кристаллом 2.

7. Снять из фотодиода защитный чехол. Вращая барабан монохроматора от $N_{\min} = 1500$ делений до $N_{\max} = 2900$ делений, фиксировать падение напряжения $U_{\text{рк}}$ через каждые 50 делений шкалы. При необходимости переключить верхний предел измерений вольтметра. После проведения измерений снова закрыть фотодиод защитным чехлом.

8. За выходной щелью монохроматора разместить вместо ячейки с жидким кристаллом 2 пустую ячейку 7 и выполнить все действия пункта 7. По полученным данным составить таблицу.

9. За формулой (1) рассчитать пропускание света и построить график $T = f(N)$. По графику определить деление N_0 , которому соответствует минимальное значение пропускания T . За таблицами, которые прилагаются к монохроматору УМ-2, определить длину волны λ_0 , которой соответствует максимум селективно отраженного света. За формулой $P = \lambda_0 / \bar{n}$ рассчитать шаг холестерической спирали P исследуемой смеси. При подсчетах принять $\bar{n} \approx 1,5$.

10. Проанализировать полученные результаты и сформулировать выводы.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте надмолекулярную структуру холестерических жидких кристаллов.
2. Назовите три типа холестериков.
3. Опишите механизм образования холестерической спирали.
4. Какие наиболее характерные оптические свойства холестериков обусловлены спиральностью мезофазы?
5. Объясните суть и механизм селективного отражения света холестериком.
6. Проанализируйте метод Вульфа-Брегга для объяснения оптических свойств холестерика.

7. Охарактеризуйте механизм распространения света разной круговой поляризации в спиральной структуре холестерика.
6. Раскройте механизм оптической активности холестерика.

10. Холестерико-нематический переход в жидком кристалле с индуцированной спиральной структурой

Цель работы. Ознакомиться со структурными превращениями в холестерике под действием электрического поля, которые включают у себя текстурные переходы и раскручивание холестерической спирали. Овладеть методами определения шага холестерической спирали.

Задания

1. За рекомендованной литературой и п. 5.4 настоящего пособия изучить основные виды структурных преобразований в холестериках под действием электрического поля.
2. Исследовать экспериментально текстурные переходы и раскручивание холестерической спирали в немато-холестерической смеси на основе нематика с $\Delta\varepsilon > 0$
3. Определить шаг холестерической спирали разными методами.

Литература

- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Де Жен П.* Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М. : Мир, 1977. – 400 с.
- Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Жидкокристаллическая ячейка с планарно ориентированным жидким кристаллом с индуцированной спиральной структурой на основе нематика с $\Delta\varepsilon > 0$ (5ЦБ).
2. Поляризационный микроскоп.
3. Генератор ГЗ-34.
4. Вольтметр Щ-4300.
5. Гелий-неоновый лазер.

6. Оптическая скамья.
7. Экран.
8. Линейка.

Ход работы

1. Жидкокристаллическую ячейку поместить на столик поляризационного микроскопа с предварительно скрещенными поляроидами. Подключить к электродам ячейки генератор и установить на нем частоту 1000 Гц.

2. Плавно увеличивая напряжение, наблюдать двумерную пространственно периодическую деформацию (сетку). Определить с помощью шкалы окуляра период деформации a (длину стороны двумерной квадратной сетки). Для этого найти количество делений N шкалы окуляра, которые приходятся на один период деформации сетки. Тогда $a = c \cdot N$, где $c = 8 \cdot 10^{-6}$ м/деление – цена деления шкалы окуляра.

3. Определить шаг спирали по формуле:

$$P = \frac{4a^2}{d} \sqrt{\frac{2K_{22}}{3K_{33}}},$$

где $K_{22} = 4,2 \cdot 10^{-12}$ Н; $K_{33} = 1,26 \cdot 10^{-11}$ Н; $d = 20$ мкм.

4. Увеличивая напряжение, получить текстуру «отпечатков пальцев». Определить пороговое напряжение $U_{\text{пн}}$, при котором появляется эта текстура.

5. Перенести ячейку на оптическую скамью, поддерживая на ней найденное напряжение $U_{\text{пн}}$. С помощью лазера 1 получить на экране 3 дифракционную картину согласно схемы рис. 7.

6. Шаг спирали P определяется с формулы дифракционной решетки:

$$\frac{P}{2} \sin \beta = m \cdot \lambda,$$

где β – угол дифракции; $\lambda = 6,3 \cdot 10^{-7}$ м – длина волны лазерного излучения; m – порядок дифракционного максимума (номер кольца). Для малых углов $\sin \beta \approx \text{tg} \beta = r/h$, где h – расстояние от ячейки до экрана, r – радиус кольца. Тогда формула для определения шага холе-

стерической спирали будет:

$$P = \frac{2m\lambda h}{r}.$$

7. Увеличить напряжение до завершения холестерико-нематического перехода. Определить пороговое напряжение этого перехода $U_{\text{хнп}}$. Шаг спирали вычислить по формуле:

$$P = \frac{10\pi^2 d}{U_{\text{хнп}}} \sqrt{\frac{K_{22}}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}},$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\Delta\varepsilon = 13$; $K_{22} = 4,2 \cdot 10^{-12}$ Н.

8. Сравнить значения шага холестерической спирали в пунктах 3, 6, и 7. Найти среднее арифметическое значение из полученных результатов. Сделать выводы.

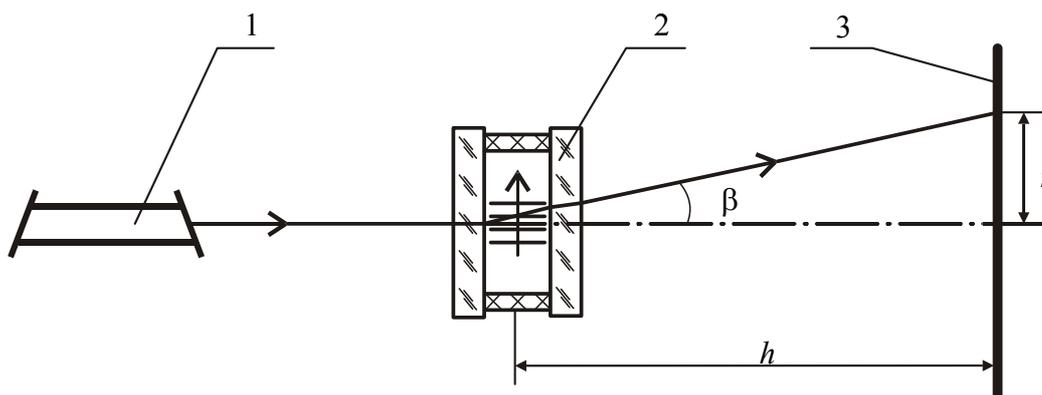


Рис. 7. Оптическая схема опыта по дифракции лазерного света на периодической текстуре «отпечатков пальцев» холестерика (1 – гелий-неоновый лазер; 2 – ячейка с жидким кристаллом; 3 – экран)

Вопросы для самоконтроля

1. Опишите возможные способы изменения шага холестерической спирали.
2. Какой механизм действия электрического поля на холестерик?
3. Охарактеризуйте стадии текстурных преобразований в планарном слое холестерика с $\Delta\varepsilon > 0$.

4. Объясните условия реализации холестерико-нематического перехода в электрическом поле.
5. Раскройте природу появления двумерной пространственно периодической деформации, которая предшествует текстурному переходу.
6. Опишите методы определения шага холестерической спирали, использованные в данной работе.

11. Измерение коэффициентов вязкости Миесовича в нематиках методом Стокса

Цель работы. Ознакомиться с процессами вязкости жидких кристаллов и овладеть методом измерения коэффициентов вязкости.

Задания

1. За рекомендованной литературой и п. 2.2. настоящего пособия ознакомиться со спецификой вязкости жидких кристаллов.
2. Ориентируя магнитным полем в соответствующих направлениях директор нематика, определить методом Стокса коэффициенты вязкости Миесовича и сравнить их с литературными данными.

Литература

- Беляев В. В.* Вязкость нематических жидких кристаллов / В. В. Беляев. – М. : Физматлит, 2002. – 222 с.
- Гребенкин М. Ф.* Жидкокристаллические материалы / М. Ф. Гребенкин, А. В. Иващенко. – М. : Химия, 1989. – 288 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Капустин А. П.* Экспериментальные исследования жидких кристаллов / А. П. Капустин. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

К обоснованию метода Стокса

Если коэффициент вязкости η , который вытекает из закона Ньютона для вязкости $F = \eta S dv/dz$, при сдвиговом течении не зависит от градиента скорости, то жидкости называются ньютоновскими. Детальные исследования вязкости жидких кристаллов показали, что в них вязкость обычно проявляет неньютоновский характер. В этих случаях коэффициент вязкости меняется с увеличением градиента

скорости вследствие анизотропии мезогена и зависимости ориентации директора от скорости потока. Если внешним магнитным полем зафиксировать определенную ориентацию директора по отношению к направлениям потока и градиента скорости, то последний перестает влиять на величину вязкости. Это позволяет измерять зависимость коэффициентов вязкости от ориентации директора (анизотропию вязкости) стандартными методами.

В вискозиметрии нематиков апробирован и может использоваться метод падающего шарика. Измеренные этим методом значения коэффициентов вязкости несколько меньшие, чем при течении через плоский капилляр, но близкие к значениям коэффициентов Миесовича. Это означает, что закон Ньютона и формула Стокса с достаточной точностью могут применяться для нематиков. Метод Стокса и соответствующая рабочая формула для измерения вязкости

$$\eta = 2gr^2 \frac{(\rho_{\text{шарика}} - \rho_{\text{жидкости}})}{9v} \quad (2)$$

справедливы при выполнении следующих условий: 1) твердый шарик движется равномерно без вращения и турбулентности; 2) жидкость гидродинамически несжимаемая, гомогенная и имеет неограниченную протяжённость во всех направлениях (на практике радиус шарика не должен превышать 1/10 размера сосуда, в котором находится жидкость).

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Ячейка специальной конструкции заправлена нематиком с калиброванными металлическими шариками.
2. Поляризационный микроскоп с системой подсветки.
3. Неодимовый магнит.
4. Секундомер.

Описание экспериментальной установки

Ячейка для измерения вязкости нематика (рис. 8) состоит из двух плоскопараллельных стеклянных пластин 4 и 8, разделенных тонкой

(100÷200 мкм) фторопластовой прокладкой (спейсером) 1 с восьмиугольным отверстием, заполненным жидким кристаллом 2, в которой введено несколько калиброванных металлических шариков диаметром 5÷10 мкм, изготовленных из бериллия или свинца. Восьмиугольная форма слоя жидкого кристалла обеспечивает собирание шариков в одной точке после переворачивания ячейки в вертикальной плоскости. Наполняют ячейку жидким кристаллом с шариками в вакууме, а потом ее герметизируют. Полученный пакет закрепляют с помощью планок 5, 6 и винтов 7 на металлической основе 3 с отверстием и размещают на предметном столике микроскопа для проведения оптических исследований в проходящем свете.

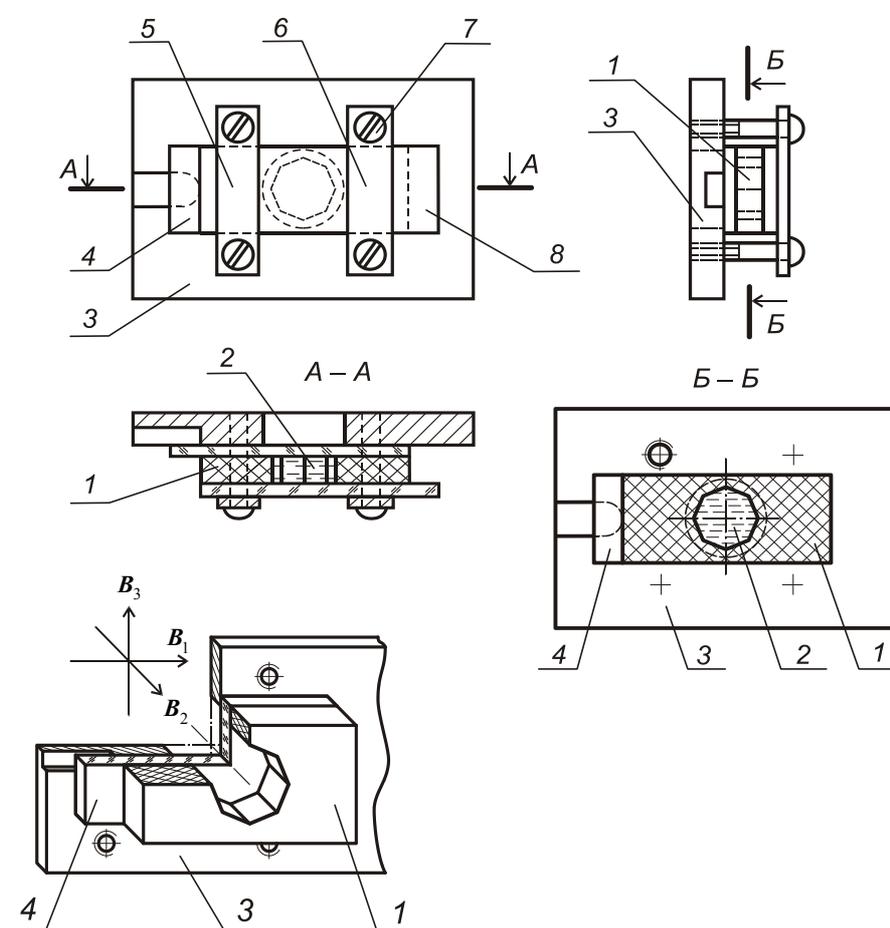


Рис. 8. Конструкция ячейки для измерений вязкости нематиков методом Стокса (1 – фторопластовая прокладка; 2 – жидкий кристалл с металлическими шариками; 3 – основание ячейки; 4, 8 – стеклянные пластины; 5, 6 – прижимные планки; 7 – винт крепления прижимной планки; B_1 , B_2 , B_3 – направление индукции магнитного поля относительно ячейки)

Изготавливаются металлические шарики в вакууме при дуговом разряде, или при взрыве тонкой проволоки из определенного материала при пропускании через нее соответствующего тока.

Предостережение. Через токсичность паров металлов, особенно бериллия, работать нужно обязательно в вытяжном шкафу.

Для проведения серии опытов жидкий кристалл ориентируют магнитным полем, создаваемым неодимовым магнитом от привода головок жесткого диска. На рис. 8 также указаны три направления индукции магнитного поля относительно ячейки, которые используются во время выполнения работы.

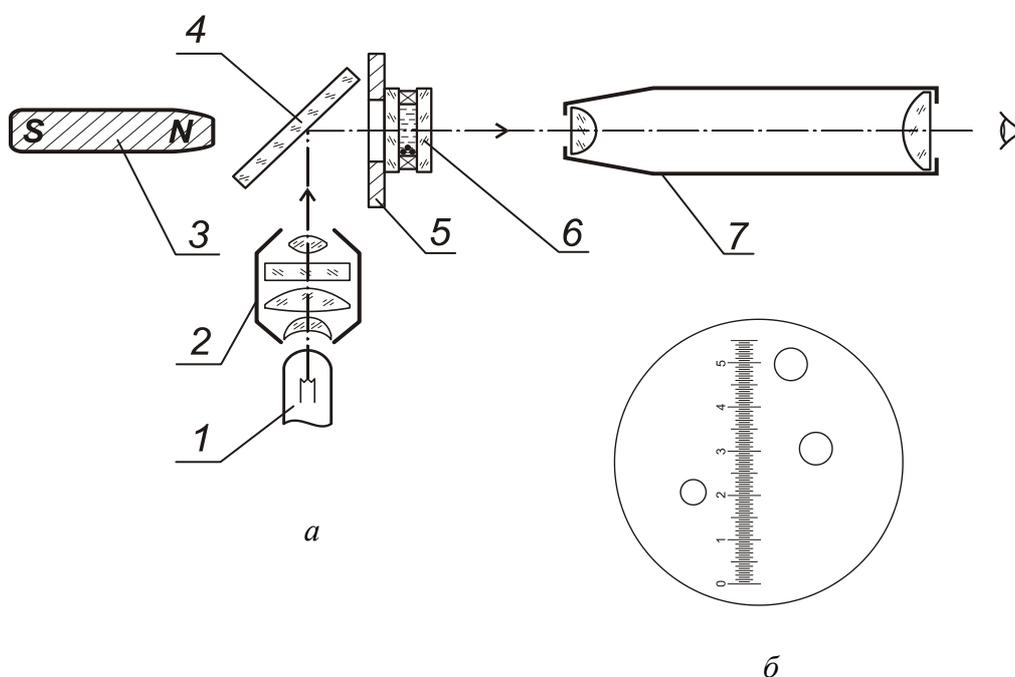


Рис. 9. Оптическая схема эксперимента по определению коэффициентов вязкости нематиков методом Стокса (а – схема установки; 1 – лампа осветителя; 2 – конденсор; 3 – магнит; 4 – зеркало; 5 – поворотный предметный столик; 6 – ячейка с жидким кристаллом и шариками; 7 – тубус микроскопа; б – вид падающих шариков в окуляре микроскопа)

Наблюдение за движением шариков проводится с помощью горизонтально размещенного поляризационного микроскопа (рис. 9, а), окуляр которого имеет измерительную шкалу (рис. 9, б). Ячейку за-

крепляют на вертикально расположенном поворотном предметном столике, который обеспечивает ее вращение вокруг оси, перпендикулярной к плоскости ячейки, и перемещение в вертикальном и горизонтальном направлениях. Ячейка подсвечивается штатным осветителем микроскопа.

Ход работы

1. Закрепить жидкокристаллическую ячейку с металлическими шариками на предметном столике горизонтально установленного поляризованного микроскопа. Проверить вертикальность предметного столика с ячейкой, при необходимости – отрегулировать. Включить осветитель. Сфокусировать микроскоп на шарики так, чтобы видно было их падение (рис. 9, б). Отрегулировать положение предметного столика относительно луча света. Определить диаметры шариков с помощью измерительной шкалы микроскопа.

2. Повернуть ячейку на 180° и секундомером измерить время падения шариков в пределах измерительной шкалы. Опыт для всех трех шариков повторить 5 раз. За формулой (2) вычислить коэффициенты вязкости. Значение плотности жидкого кристалла и материала шарика находят из таблиц.

3. С помощью магнитного поля изменить ориентацию директора в жидкокристаллической ячейке. Опыт повторить 5 раз для каждой ориентации директора в соответствии со схемой рис. 9. Все опыты проводятся при фиксированной температуре. Для исследований рекомендуются жидкие кристаллы МББА и 5ЦБ.

4. Сравнить коэффициенты вязкости Миесовича между собой и с литературными данными.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие имеются принципиальные отличия между вязкостью жидкого кристалла и изотропной жидкости?
2. Объясните причину анизотропии вязкости жидкого кристалла.
3. Какой физический смысл коэффициентов вязкости Миесовича?
4. Раскройте отличия в поведении течений ньютоновских и неньютоновских жидкостей.

5. Охарактеризуйте необходимые условия правомерности использования метода Стокса для измерения вязкости жидкостей.

12. Исследование температурной зависимости электропроводности жидких кристаллов

Цель работы. Ознакомиться с физическими процессами, которые приводят к электропроводности жидких кристаллов и приобрести практические навыки в исследовании электропроводности.

Задания

1. За рекомендованной литературой и п. 2.6 настоящего пособия ознакомиться с процессами генерации носителей тока и электропроводности жидких кристаллов.
2. Исследовать температурную зависимость удельной электропроводности мезогена.
3. Определить температурный интервал существования мезофазы и величину энергии активации электропроводности в мезоморфном состоянии.

Литература

- Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.
- Гриценко М. І.* Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
- Де Жен П.* Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М. : Мир, 1977. – 400 с.
- Пикин С. А.* Структурные превращения в жидких кристаллах / С. А. Пикин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.

Практическое выполнение работы

Приборы и оборудование

1. Ячейка с жидким кристаллом.
2. Источник постоянного тока Б5-50.
3. Электронметрический усилитель постоянного тока У1-7.
4. Вольтметр В7-40/4.
5. Вольтметр В7-27А.
6. Сушильный шкаф СШ-150.
7. Термопара.
8. Нуль-термостат.

9. Мост переменного тока для измерения электрической емкости.

Экспериментальная установка и методика измерений

Температурная зависимость удельной электропроводности исследуется на установке, схема которой представлена на рис. 10. Постоянное напряжение от источника 4 (Б5-50) прикладывается к высоковольтному электроду 1 жидкокристаллической ячейки. Измерительный электрод 6 подключается к входу электрометрического усилителя 9 (У1-7), который измеряет электрический ток через образец, экранированным проводом 7 в качественной фторопластовой изоляции. Через низкую проводимость жидких кристаллов целесообразно использовать трехэлектродную измерительную ячейку, в которой охранный электрод 5 исключает влияние поверхностных токов на результаты измерения тока через объем образца. Конструкция такой ячейки показана на рис. 11.

Напряжение U_1 источника 4 и напряжение U_2 на выходе электрометрического усилителя 9 измеряются вольтметрами 3 и 10 (В7-27А). Температура образца измеряется с помощью термопары 8, электродвижущая сила которой контролируется вольтметром 11 (В7-40/4). Образец помещают внутри сушильного шкафа 13 (СШ-150) с регулируемой скоростью нагревания. Скорость нагревания должна обеспечивать квазистационарный режим измерений.

При измерении тока электрометрическим усилителем используется принцип, который базируется на определении падения напряжения на известном эталонном сопротивлении R_0 (входное сопротивление усилителя У1-7), которое включено последовательно с измеряемым сопротивлением R_x (сопротивление ячейки с жидким кристаллом). Температурная зависимость сопротивления R_x измеряется при условии $U_2 \ll U_1$, где U_2 – падение напряжения на резисторе R_0 , а U_1 – напряжение источника питания, то есть при $R_0 \ll R_x$, когда почти все напряжение падает на измеряемом сопротивлении R_x . В таком случае напряжение U_2 линейно зависит от проводимости образца. Выполнение условия $R_0 \ll R_x$ обеспечивается изменением входного

сопротивления электрометрического усилителя R_0 . Рабочая формула для измерения сопротивления R_x в этом режиме имеет вид: $R_x = R_0 U_1/U_2$, а удельная проводимость определяется формулой:

$$\sigma = \frac{U_2 \cdot d}{U_1 R_0 S}, \quad (3)$$

где d – толщина образца, которая задается фторопластовой прокладкой, или определяется по электрической емкости незаполненной жидким кристаллом ячейки C_0 (плоский конденсатор); S – площадь электрода ячейки. В последнем случае $d = \varepsilon_0 S/C_0$ (ε_0 – электрическая постоянная) и рабочая формула примет вид:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 U_2}{U_1 R_0 C_0}. \quad (4)$$

Прологарифмировав уравнение $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$, получим линейную зависимость $\ln \sigma = f(1/T)$:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (5)$$

Тангенс угла наклона этой зависимости численно равняется $\Delta E/k$, что дает возможность рассчитать величину энергии активации электропроводности. При построении графика этой зависимости по оси абсцисс удобнее откладывать $10^3/T$, а постоянную Больцмана нужно брать в электрон-вольтах.

Ход работы

1. В вытяжном шкафу, следуя правилам техники безопасности при работе с растворителями, промыть гексаном или толуолом, категории ХЧ, измерительную ячейку. Измерить мостом переменного тока электрическую емкость ячейки C_0 . Подогреть ячейку до температуры, более высокой чем температура перехода жидкого кристалла в изотропную жидкость. В контакте с нагретой ячейкой мезоген расплавится и заполнит ее.

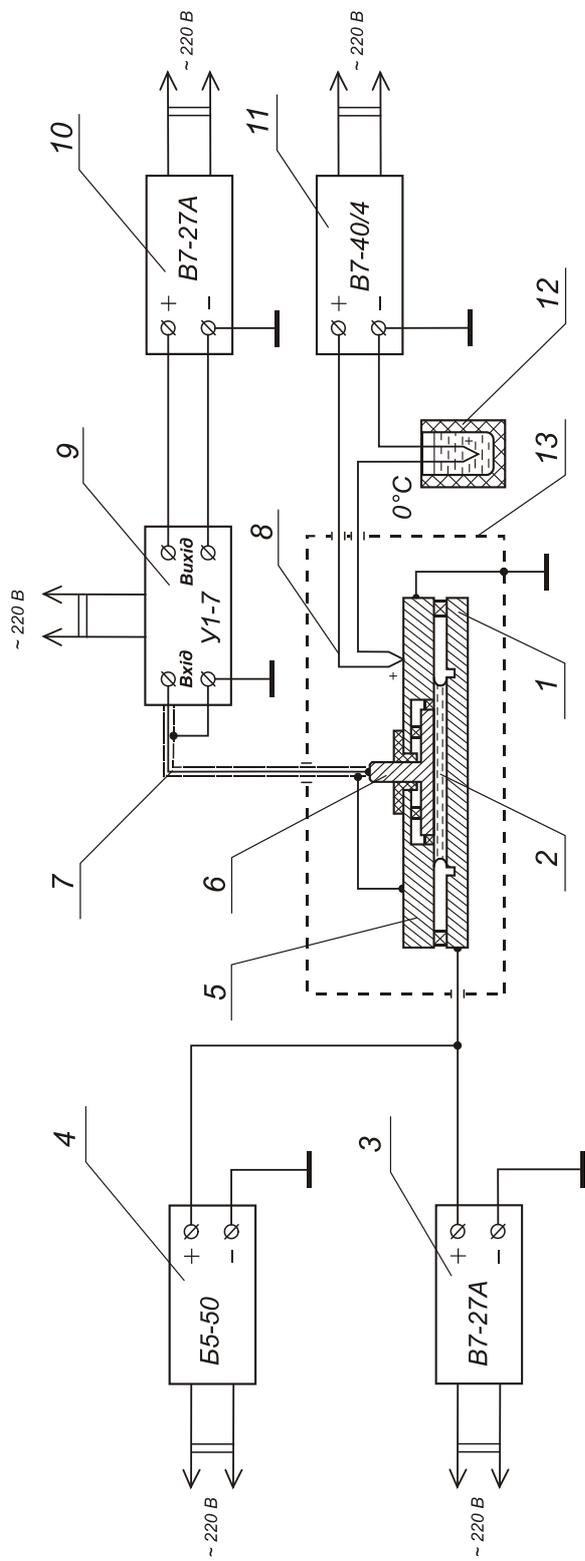


Рис. 10. Схема установки для измерений электропроводности жидких кристаллов (1 – высоковольтный электрод ячейки; 2 – жидкий кристалл; 3, 10 – вольтметры В7-27А; 4 – источник постоянного тока Б5-50 для питания ячейки; 5 – охранный электрод; 6 – измерительный электрод; 7 – входной проводник электрометрического усилителя; 8 – термопара; 9 – электрометрический усилитель У1-7; 11 – вольтметр В7-40/4; 12 – ноль термостат; 13 – сушильный шкаф СШ-150)

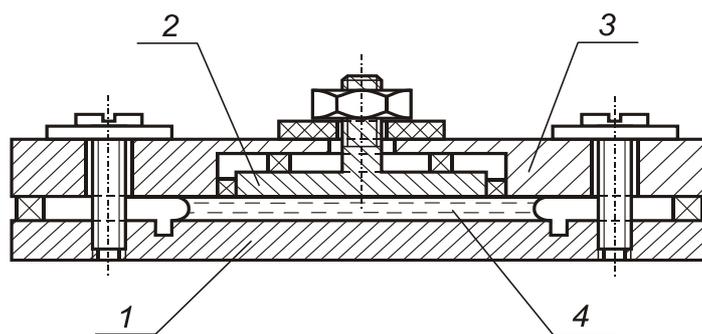


Рис. 11. Конструкция металлической трехэлектродной ячейки для измерений электропроводности (1 – высоковольтный электрод; 2 – измерительный электрод; 3 – охранный электрод; 4 – жидкий кристалл)

2. Собрать электрическую схему согласно рис. 10. Включить для прогрева переключателем «Сеть» приборы: Б5-50, В7-27А, В7-40/4, У1-7. На усилителе У1-7 установить максимальное входное сопротивление $R_0 = 10^{10}$ Ом. На выходе источника питания 4 (Б5-50) установить напряжение $U_1 = 1$ В.

3. Включить сушильный шкаф 13 (СШ-150). Измерение U_2 проводить в температурном интервале от 20 °С до 100 °С через каждые 2 °С.

4. Когда напряжение U_2 достигнет значения $U_2 = 10$ В, входное сопротивление усилителя У1-7 уменьшить до значения $R_0 = 10^8$ Ом. При дальнейшем нагревании образца, когда напряжение U_2 снова достигнет значения $U_2 = 10$ В, входное сопротивление усилителя У1-7 уменьшить до значения $R_0 = 10^6$ Ом. Составить таблицу и занести в нее полученные данные.

5. Когда температура достигнет 100 °С, выключить сушильный шкаф и другие приборы.

6. Пользуясь формулой (4), рассчитать значение удельной электропроводности и построить график $\ln \sigma = f(1/T)$.

7. На графике выделить линейный участок зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ в жидкокристаллической фазе. Определить по графику тангенс угла наклона этой зависимости и вычислить энергию активации электропроводности ΔE в электронвольтах. С помощью графика определить температурный интервал существования жидкокристаллической фазы.

8. Проанализировать полученные результаты, сделать выводы.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите электрооптические эффекты, в которых электропроводность жидких кристаллов является нежелательным явлением и в которых она играет ключевую роль.
2. Какие эксперименты доказывают ионный характер электропроводности жидких кристаллов?
3. Объясните механизмы генерации носителей тока в жидких кристаллах.
4. Опишите механизм электропроводности жидких кристаллов.
5. Какой физический смысл энергии активации электропроводности?
6. Как можно определить температурный интервал существования мезофазы по результатам электрофизических исследований?
7. Объясните методику определения энергии активации электропроводности.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В ДЕМОНСТРАЦИОННОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

В системе методов обучения физики одно из ведущих мест занимает демонстрационный эксперимент. Он дает слушателям первичные зрительные образы физических явлений и тел. Важность высокого качества зрительной информации в учебном процессе определяется принципом наглядности – одним из самых важных принципов современной дидактики. Для реализации этого принципа используются индикаторы и приборы, которые минимально искажают ход физического явления и оперативно отображают динамику процесса. Такими индикаторами могут служить жидкокристаллические термоиндикаторные пленки в опытах с фиксацией и изменением температуры.

Использование холестерических жидких кристаллов в модифицированных физических демонстрациях расширяет границы практического применения этих веществ. С использованием жидкокристаллических термоиндикаторов разработаны школьные демонстрации, которые делают наглядным явление теплопроводности твердых тел, иллюстрируют разную теплоемкость материала, визуализируют излучение, поглощение и фокусировку инфракрасных лучей и др. Особой оригинальностью оличаются демонстрации теплового действия тока на проводники из разных материалов, а также нагревания массивных проводников вихревыми токами в высокочастотном электромагнитном поле (токами Фуко). При этом повышается не только наглядность демонстраций, но и эмоциональный тонус слушателей, что важно для активизации учебного процесса.

Эффективной является демонстрация общих закономерностей рассеяния света на мелких частичках с использованием эффекта динамического рассеяния света (ДРС) в нематических жидких кристаллах. Такая демонстрация имеет ряд преимуществ перед известными

демонстрациями по рассеянию света в мутных средах, в которых возникает необходимость менять состав среды (концентрацию и размер частичек). Если в мутной среде размер частичек (центров рассеяния) малый по сравнению с длиной световой волны λ , то индикатриса рассеяния будет симметричной относительно оси первичного пучка света и относительно перпендикулярной плоскости. Согласно закону Релея интенсивность естественного рассеянного света $I \sim (1 + \cos^2 \theta)$, где θ – угол рассеяния.

При увеличении размеров центров рассеяния в мутной среде эти закономерности искажаются. Если $r > \lambda$, то интенсивность рассеяния вперед становится большей чем назад. Такое явление называется эффектом Ми.

Использование ДРС в нематиках для демонстрации закономерностей классического рассеяния света позволяет в одной электрооптической ячейке менять размеры центров рассеяния и их концентрацию изменением напряжения на образце и тем самым проиллюстрировать эффект Ми. Характерные размеры оптических неоднородностей, на которых происходит рассеяния при ДРС, лежат в пределах $0,4 \div 10$ мкм в зависимости от напряжения. При переходе от доменов Капустина-Вильямса к ДРС периодическая дифракционная картина сменяется сплошным конусом рассеяния, который расширяется с увеличением напряжения. При некотором напряжении падающий луч почти полностью рассеивается средой. Следовательно, на одном образце можно наблюдать плавный переход от дифракции когерентного излучения на периодической структуре к классическому рассеянию на турбулентных неоднородностях с переменными размерами. Эффект ДРС можно использовать для демонстрации классического рассеяния света при изучении этого явления в курсе общей физики

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

Алифатическая (греч. *aleiphar* – жир) группа – совокупность органических соединений жирного ряда с открытой цепью атомов углерода (например, углеводородные цепи $(-\text{CH}_2-)_n$).

Аморфное (греч. *amorphos* – бесформенный) состояние – изотропное состояние твердого тела, обусловленное отсутствием внутренней упорядоченности структурных элементов.

Амфифильная (греч. *amphi* – вокруг, возле и *philia* – любовь) молекула – молекула лиотропных жидких кристаллов, состоящая с гидрофильной и липофильной частей.

Анизометрия (греч. *anisos* – неравный и *metron* – мера) – геометрическая анизотропия (удлиненная или сплюснутая форма).

Анизотропия (греч. *anisos* – неравный и *tropos* – направление) – зависимость физических свойств среды от выбранного направления; является характерным признаком кристаллов.

Аномальное (греч. *anomalía* – отклонение) ориентирование нематиков – ориентирование директора L нематика с $\Delta\epsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$ в направлении электрического поля за механизмом, связанным с действием на молекулы электрического тока и объемных зарядов.

Ахиральность (греч. *a* – префикс для обозначения возражения и *cheir* – рука) – свойство системы быть тождественной своему отображению в плоском зеркале.

Вязкость жидких кристаллов (внутреннее трение) – свойство оказывать сопротивление поступательному перемещению молекул жидкости и ориетационному движению директора L .

Голубая фаза – разновидность жидких кристаллов, которые образуются хиральными молекулами и существуют в очень узком интервале температур (< 1 °С) между холестерической фазой с малым шагом спирали и изотропной жидкостью.

Гомеотропная (греч. *homoios* – подобный и *tropos* – направление) **ориентация** – однородная ориентация молекул жидкого кристалла, при которой директор перпендикулярен к плоскости электродов электрооптической ячейки.

Гранжана текстура – планарная текстура холестерических жидких кристаллов, которая проявляет характерные оптические свойства (селективное отражение света и оптическую активность).

Двойное лучепреломление – явление, которое наблюдается в оптически анизотропных прозрачных средах в виде раздвоения световых лучей вследствие зависимости показателя преломления от направления напряженности электрического поля световой волны.

Директор L – единичный вектор, который указывает направление преимущественной ориентации молекул жидкого кристалла.

Дисклинация (греч. *dys* – префикс, который означает нарушение, распад, и *kline* – скос, наклон) – дефект жидкого кристалла, связанный с разрывом однородности ориентации директора.

Дискотики – тип жидких кристаллов, в которых молекулы имеют форму дисков, сгруппированных в нити, которые могут свободно скользить одна относительно другой.

Диэлектрическая проницаемость ϵ – макроскопический параметр, который характеризует поляризацию вещества во внешнем электрическом поле.

Домены (лат. *dominium* – владение) **Капустина – Вильямса** – система темных и светлых полос, которые наблюдаются в микроскоп в нематическом жидком кристалле при определенном значении электрического напряжения и является оптическим отображением вихревых гидродинамических потоков в нематике, обусловленных действием электрических токов и объемных зарядов.

Жидкие кристаллы – вещества, которые сочетают в себе одновременно свойства жидкости (текучесть) и твердого кристалла (анизотропию).

Жидкокристаллическая термография (греч. *thermos* – теплый и *grapho* – пишу) – визуализация теплового поля объекта с использо-

ванием эффекта селективного отражения света в холестерике.

Жидкокристаллический монитор (*лат. monitor – дополнительно уточнять*) (**дисплей**) – жидкокристаллическая матричная панель для визуального отображения большого объема оптической информации.

Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние – термодинамически стабильное фазовое состояние вещества, отделенное от твердого и жидкого состояний фазовыми переходами первого рода. Существует в определенном интервале температур (термотропные жидкие кристаллы) или в определенном интервале концентраций раствора (лиотропные жидкие кристаллы), характеризуется частично упорядоченной структурой.

Индикатриса (*франц. indicatrice, букв. – та, которая указывает*) **в оптике** – поверхность, которая характеризует зависимость оптической характеристики среды или светового поля от направления.

Интерференция (*лат. inter – между и ferens (ferentis) – который несет*) – явление наложения когерентных волн, которое приводит к образованию стационарной картины интерференционных максимумов и минимумов интенсивности.

Интерференция поляризованных лучей – интерференция света, при которой оптическая разность хода лучей приобретает в оптически анизотропном кристалле, который размещают между поляризатором и анализатором.

Координационное плавление (*лат. co – префикс, который означает объединение, общность, и ordinatio – согласование*) – плавление твердого мезогена при температуре, когда разрушается дальний трансляционный порядок; сопровождается скрытой теплотой перехода и является фазовым переходом первого рода.

Круговой дихроизм (*греч. dis – дважды и chroma – цвет*) – явление разного поглощения холестериком света с правой и левой круговой поляризацией.

Ламелярная структура – слоистая структура амфифильных молекул в лиотропных жидких кристаллах.

Лецитины (греч. *lekithos* – яичный желток) – жирорастворимые органические соединения, которые содержатся во всех клетках, в т.ч. биологических мембранах; принадлежат к поверхностно-активным веществам и используются для ориентации жидких кристаллов на твердых поверхностях.

Линейный дихроизм – зависимость поглощения света от направления его поляризации.

Лиотропные (греч. *lio* – растворю и *tropos* – направление) жидкие кристаллы – жидкие кристаллы, которые образуются при растворении некоторых органических веществ в полярных растворителях и существуют в ограниченном интервале концентраций.

Липиды (греч. *lipos* – жир) – жирорастворимые органические соединения, которые входят в состав всех живых клеток, играют важную роль в жизненных процессах и являются основными структурными компонентами биологических мембран.

Магнитная анизотропия – разность магнитных восприимчивостей, измеренных вдоль директора χ_{\parallel} и перпендикулярно к директору χ_{\perp} ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$).

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие в молекулярных кристаллах, которое определяется слабыми силами Ван-дер-Ваальса (дисперсионными, ориентационными (дипольными) и индукционными).

Мезоген (греч. *mesos* – средний и *genes* – порожденный) – органическое вещество, способное образовывать жидкокристаллическую фазу (мезофазу).

Мезофаза (греч. *mesos* – средний и *phasis* – появление) (мезоморфная, жидкокристаллическая фаза) – промежуточная фаза между твердой и жидкой фазами, отделенная от них фазовыми переходами первого рода.

Мембрана (лат. *membrana* – перепонка) биологическая – белково-липидная структура молекулярных размеров (приблизительно 80 Å толщиной), которая является механической оболочкой клеток и внутриклеточных образований (например, ядер), регулирует процессы

обмена веществ в живых организмах и выполняет другие важные функции.

Метод Шатлена – технология ориентирования молекул жидкого кристалла путем натирания твердой поверхности тканью, бумагой, мехом или другими средствами для получения гофрированной поверхности.

Механизм Карра – Хельфриха – механизм электрооптического эффекта, в основе которого положены процессы переноса и накопления зарядов и возникновения конвекционных потоков.

Мицелла (*лат. micella, от mica – крупница, крошка*) – объединение молекул сферической или цилиндрической формы, образованное амфифильными молекулами в растворе, которое является структурным элементом лиотропных жидких кристаллов.

Модуляция (*лат. modulatio – размеренность*) **света** – изменение по заданному закону во времени параметров, которые характеризуют стационарный физический процесс. Различают амплитудную, фазовую, частотную, а также поляризационную пространственную модуляцию света. Используют для передачи информации с помощью световых сигналов или для формирования соответствующих световых потоков в средствах отображения информации.

Молекулярные кристаллы – кристаллы, образованные из органических молекул, которые связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Негативная диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} < 0$ – диэлектрическая анизотропия, при которой диэлектрическая проницаемость ε_{\parallel} , измеренная вдоль директора, меньше диэлектрической проницаемости ε_{\perp} , измеренной в направлении, перпендикулярном к директору. Директор нематика с $\Delta\varepsilon < 0$ в электрическом поле ориентируется перпендикулярно полю.

Нематические (*греч. нѣта – нить*) **жидкие кристаллы (нематика)** – жидкие кристаллы, образованные ахиральными (симметричными) молекулами и имеют трехмерную ориентационную упорядоченность при отсутствии трансляционной.

Немато-холестерические смеси (индуцированные холестерик) – смеси нематиков с оптически активными добавками (мезогенными или немезогенными).

Оптическая (греч. *optike* – наука о зрении) активность – способность среды вращать плоскость поляризации линейно поляризованного света. Высокую оптическую активность имеет планарная текстура холестериков. Оптическая активность у них связана со спиральной структурой холестерика и обусловлена различием фазовых скоростей световых волн с противоположным знаком круговой поляризации.

Оптическая анизотропия – зависимость оптических свойств среды от направления распространения в ней света и его поляризации. Она проявляется в двойном лучепреломлении, дихроизме, изменении эллиптичности поляризованного света, вращении плоскости поляризации света в оптически активных средах.

Оптическая ось кристалла – направление в кристалле, по которому луч света распространяется, не испытывая двойного лучепреломления. Оптическая ось нематика проходит через точки соприкосновения оптических индикатрис обыкновенного и необыкновенного лучей и совпадает с направлением директора L .

Оптически активные добавки (ОАД) – примеси к нематическим жидким кристаллам, которые индуцируют спиральность мезогена, превращая нематик в холестерик с большим шагом спирали. Могут быть мезогенными и немезогенными.

Ориентационное плавление – переход из мезофазы в изотропную жидкость при температуре просветления, когда разрушается дальний ориентационный порядок. Сопровождается незначительной скрытой теплотой перехода и является фазовым переходом первого рода.

Ориентирование жидких кристаллов – методы обработки твердых поверхностей, с которыми контактирует жидкий кристалл, которые обеспечивают однородную ориентацию директора по всему объему образца.

Параметр (греч. *parametron* – тот, который отмеряет) **порядка S** (степень упорядоченности жидкого кристалла) – скалярный числовой параметр, который является результатом усреднения второго члена полинома Лежандра за всеми возможными углами отклонения длинных осей молекул нематика от направления директора.

Переход (эффект) Фредерикса – переориентация директора в объеме нематической ячейки, индуцированная внешним полем.

Планарная (гомогенная) ориентация – однородная ориентация молекул жидкого кристалла, при которой директор направлен параллельно к плоскости электродов электрооптической ячейки.

Полимерные жидкие кристаллы – высокомолекулярные соединения, которые, будучи текучими, имеют спонтанную анизотропию физических свойств.

Полиморфизм (греч. *poly* – много и *morphe* – форма) – способность веществ существовать в нескольких состояниях с разной кристаллической структурой.

Положительная диэлектрическая анизотропия ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} > 0$) – диэлектрическая анизотропия, при которой диэлектрическая проницаемость ε_{\parallel} , измеренная вдоль директора, больше диэлектрической проницаемости ε_{\perp} , измеренной в направлении, перпендикулярном к директору. Директор нематика с $\Delta\varepsilon > 0$ в электрическом поле ориентируется вдоль поля.

Поляризация (греч. *polos* – ось) **света** – физическая характеристика оптического излучения, которая описывает поперечную анизотропию световых волн, то есть неэквивалентность разных направлений в плоскости, перпендикулярной к световому лучу; поперечность электромагнитных волн, определяется поведением вектора \mathbf{E} электромагнитной волны.

Поляризуемость молекул (атомов, ионов) – способность этих частичек приобретать дипольный момент \mathbf{p} в электрическом поле \mathbf{E} вследствие смещения зарядов. В слабых электрических полях $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$, где α – поляризуемость.

Поляроид (поляризационный светофильтр) – тип оптических линейных поляризаторов, который имеет вид тонкой поляризационной пленки, заклеенной для защиты от механических повреждений и влаги двумя прозрачными пленками.

Рацемическая смесь – скомпенсированная смесь изомеров холестерика противоположных знаков, в которой исчезает спиральная структура и смесь холестериков становится нематиком.

Режим Могена (режим «увлечения поляризации волны») – волноводный режим распространения света в закрученном жидком кристалле, когда поворот директора ведет за собой вектор поляризации световой волны. Соответствует условию Могена: $\lambda \ll P\Delta n$, где Δn – оптическая анизотропия жидкого кристалла; P – шаг винта; λ – длина световой волны.

Селективное отражение света – отражение плоской текстурой холестерика света определенной длины волны при падении на нее белого света.

Смектические жидкие кристаллы (смектики) – жидкие кристаллы, которые имеют слоистую структуру с разными ориентацией молекул и трансляционной упорядоченностью в смектическом слое.

Смектические сегнетоэлектрики – жидкие кристаллы, способные к спонтанной макроскопической электрической поляризации в отдельных областях – доменах.

Сополимеры – полимеры, макромолекулы которых содержат больше одного типа элементарных звеньев (мономеров).

Сопряжение – эффект перераспределения электронной плотности в органической молекуле с образованием единой π -электронной системы при условии чередования в молекуле σ - и π -связей.

Твист-структура – планарно ориентированный слой жидкого кристалла, закрученный в направлении от одного электрода к другому на 90° .

Твист-эффект – ориентационный электрооптический эффект, который наблюдается в закрученных нематиках (твист-структурах).

Текстура – визуальный внешний вид тонкого слоя мезофазы.

Текстура «отпечатков пальцев» (*лат. textura – связь, строение*) – текстура холестерика, в котором ось спирали ориентирована параллельно к поверхностям ячейки и произвольно по азимуту; имеет вид отпечатков пальцев и связана с периодическим изменением показателя преломления в плоскости, параллельной к поверхности ячейки.

Термооптический (*греч. thermos – теплый и optike – наука о зрении*) **эффект** – изменение оптических свойств жидкого кристалла при его нагревании.

Термотропные (*греч. thermos – теплый и tropos – направление*) **жидкие кристаллы** – жидкие кристаллы, которые образуются при плавлении твердых кристаллов (или охлаждении из изотропной жидкости) и существуют в определенном интервале температур.

Условие Вульфа – Брега – условие максимума, дифрагированного на периодической структуре света, которое записывается в виде: $2d \sin \theta = k\lambda$, где d – период структуры; θ – угол между падающим лучом и поверхностью образца; λ – длина световой волны в холестерике; k – порядок максимума.

Физика жидких кристаллов – наука, которая изучает молекулярную и надмолекулярную структуру жидких кристаллов, их физические свойства и происходящие в них эффекты.

Флексоэлектрический (*греч. flexure – изгиб*) **эффект** – возникновение электрической поляризации в жидком кристалле с полярными молекулами каплеобразной или выгнутой формы при деформации соответственно поперечного или продольного изгиба.

Хиральность – свойство некоторых систем (объектов) быть несовместимыми со своими зеркальными отображениями.

Хиральные (*греч. cheir – рука*) **нематикки** – нематические жидкие кристаллы, которые образованы хиральными молекулами, но сохраняют все преимущества нематиков (низкая вязкость, большие значения диэлектрической и оптической анизотропии, широкий температурный интервал существования мезофазы), и имеют спиральную структуру, как холестерики.

Холестерико-нематический переход (ХНП) – раскручивание холестерической спирали под действием внешнего поля (электрического, магнитного).

Холестерические (греч. *cholē* – желчь и *stereos* – твердый) жидкие кристаллы (холестерики) – жидкие кристаллы, которые формируются хиральными молекулами и на молекулярном уровне имеют структуру нематиков, которая закручивается, образуя холестерическую спираль.

Шаг холестерической (греч. *cholē* – желчь и *stereos* – твердый) спирали (лат. *spira* – извив, изгиб) – расстояние, измеренное вдоль оси спирали, на котором директор поворачивается на угол 360° .

Электрический диполь (греч. *dis* – дважды и *polos* – полюс) – совокупность двух равных за абсолютной величиной разноименных точечных зарядов $(+q, -q)$, расположенных на расстоянии l .

Электрический дипольный момент – векторная величина \mathbf{p} , которая численно равна произведению q на l ($\mathbf{p} = ql$). Вектор \mathbf{p} условно считают направленным от отрицательного заряда $-q$ к положительному $+q$. Действие внешнего электрического поля на диполь пропорционально \mathbf{p} . Однородное внешнее электрическое поле создает вращающий момент \mathbf{M} , который пытается повернуть диполь так, чтобы его дипольный момент был направлен по полю.

Электрооптическая ячейка – конструкция из параллельных стеклянных пластинок с нанесенными прозрачными электродами, между которыми размещается слой жидкого кристалла.

Электрооптический эффект – изменение оптических свойств жидкого кристалла под действием электрического поля.

Эффект «гость – хозяин» – ориентационный электрооптический эффект в жидком кристалле, легированном молекулами дихроического красителя, благодаря которым достигается изменение цвета ячейки под действием электрического поля.

Эффект динамического рассеяния света (ДРС) – электрооптический эффект в нематике с $\Delta\epsilon < 0$, который возникает при некотором пороговом напряжении и сопровождается интенсивным рассеянием света на турбулентных неоднородностях, образованных вследствие действия электрического тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физика жидких кристаллов стала одним из наиболее молодых и законченных разделов современной физики, раздвигающая рамки общей и теоретической физики, изучаемых у высших учебных заведениях.

Настоящее учебное пособие существенно дополняет курс общей физики вопросами физики жидких кристаллов, которые недостаточно представлены даже в самых основательных курсах физики высшей школы. Главная цель настоящего пособия – помочь студентам освоить основные понятия и идеи физики жидких кристаллов и понять физические механизмы, на которых базируется их применение.

Можно предложить две разные методики изучения физики жидких кристаллов у высших учебных заведениях. Более рационально подавать этот материал студентам при системном преподавании программных вопросов общей физики у разных разделах этой дисциплины, выделяя специфические свойства жидких кристаллов. Базовые понятия, строение и большинство свойств жидких кристаллов целесообразно излагать в отдельной лекции по жидким кристаллам в разделе «Молекулярная физика и термодинамика» после изучения жидкостей и твердых тел. Оптическим и электрооптическим свойствам жидких кристаллов также целесообразно посвятить отдельную лекцию в разделе «Оптика» после изучения поляризации света, двойного лучепреломления и интерференции поляризованного света. В других разделах общей физики при изучении программного материала, где изучается некоторая физическая характеристика, это понятие расширяется на жидкие кристаллы с учетом их специфики. В курсе общей физики могут быть поставлены отдельные работы лабораторного практикума по физике жидких кристаллов. Более детальное изучение жидких кристаллов может обеспечить спецкурс по этой дисциплине для студен-

тов старших курсов. Спецкурс может сопровождаться лабораторным практикумом по физике жидких кристаллов.

В заключение отметим, что в разработке и постановке лабораторного практикума по физике жидких кристаллов принимали участие Н. В. Мошель, А. В. Рогоза, С. И. Кучеев, и О. Н. Пустовой за что автор выражает им глубокую благодарность. Искреннюю благодарность автор выражает В. Н. Савонову за создание рисунков и макетирование пособия, И. М. Нехай за набор текста.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм / Е. М. Аверьянов. – Новосибирск : СО РАН, 2004. – 470 с.

Адамчик А. Жидкие кристаллы / А. Адамчик, З. Стругальский. – М. : Сов. радио, 1979. – 160 с.

Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов / В. В. Беляев. – М. : Физматлит, 2002. – 222 с.

Беляков В. А. Оптика холестерических жидких кристаллов / В. А. Беляков, А. С. Сонин. – М. : Наука, 1981. – 360 с.

Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов / Л. М. Блинов. – М. : Наука, 1978. – 384 с.

Браун Г. Жидкие кристаллы и биологические структуры / Г. Браун, Дж. Уолкен. – М. : Мир, 1982. – 198 с.

Готра З. Ю. Структура жидких кристаллов / З. Ю. Готра, М. В. Курик, З. М. Микитюк. – К. : Наукова думка, 1989. – 109 с.

Гребёнкин М. Ф. Жидкокристаллические материалы / М. Ф. Гребенкин, А. В. Иващенко. – М. : Химия, 1989. – 288 с.

Гриценко М.І. Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.

Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических материалов / В. Де Же. – М. : Мир, 1982. – 152 с.

Де Жен П. Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М. : Мир, 1977. – 400 с.

Жидкие кристаллы в морской медицине / под ред. А. А. Лобенко. – К. : Наукова думка, 1992. – 95 с.

Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов / А. П. Капустин. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

Клеман М. Основы физики частично-упорядоченных сред / М. Клеман, О. Д. Лаврентович. – М. : Наука, 2007. – 680 с.

Папков С. П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С. П. Папков, В. Г. Куличихин. – М. : Наука, 1978. – 240 с.

Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах / С. А. Пикин. – М. : Наука, 1981. – 336 с.

Платэ Н. А. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н. А. Платэ, В. П. Шibaев. – М. : Химия, 1980. – 303 с.

Рідкокристалічна електроніка / [З. Ю. Готра, Р. Я. Зелінський, З. М. Микитюк та ін.]; за ред. проф. З. Готри. – Львів: Априорі, 2010. – 532 с.

Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.

Сонин А. С. Дорога длиною в век / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1988. – 224 с.

Томилин М. Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью / М. Г. Томилин. – СПб. : Политехника, 2001. – 325 с.

Цукрук В. В. Структура полимерных жидких кристаллов / В. В. Цукрук, В. В. Шилов. – К. : Наукова думка, 1990. – 253 с.

Чандрасекхар С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекхар. – М. : Мир, 1980. – 344 с.

Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы / И. Г. Чистяков. – М. : Наука, 1966. – 127 с.