

# ФИЗИКА

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ



1986/6

Л. М. Блинов

С. А. Пикин

## ЖИДКОКРИСТАЛ- ЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА



### ЗНАНИЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

# ФИЗИКА

6/1986

Издается ежемесячно с 1967 г.

Л. М. Блинов,

С. А. Пикин

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА



Издательство «Знание» Москва 1986

ББК 22.37  
Б 69

Авторы: Лев Михайлович БЛИНОВ, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией жидких кристаллов Института кристаллографии АН СССР, лауреат Государственной премии СССР, круг научных интересов — электро- и магнитооптика жидких кристаллов, молекулярная электроника;

Сергей Алексеевич ПИКИН — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник того же института, лауреат Государственной премии, специалист в области теории фазовых переходов, жидких кристаллов.

Рецензент: Р. Н. Кузьмин, доктор физико-математических наук,

**Блинов Л. М., Пикин С. А.**

Б 69 Жидкокристаллическое состояние вещества. — М.: Знание, 1986. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика»; № 6).

11 к.

В брошюре рассказывается о современных экспериментальных, теоретических и прикладных проблемах в области жидких кристаллов. Показана связь структуры отдельных молекул и жидкокристаллических фаз, влияние внешних воздействий (электрического поля и т. п.) на оптические свойства жидких кристаллов. Обсуждаются перспективы использования жидких кристаллов в оптоэлектронике, термо- и хемографии, синтезе перспективных полимерных материалов.

Брошюра рассчитана на читателей, интересующихся проблемами и достижениями современной физики.

1704060000

ББК 22.37

© Издательство «Знание», 1986 г.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

**Модели анизотропных молекул.** В 1988 г. научная общественность отметит столетие открытия жидких кристаллов — нового состояния вещества. Почти 100 лет назад ученые обнаружили, что вещества в жидкокристаллическом состоянии обладают текучестью, как обычные жидкости, и в то же время их оптические свойства поразительно похожи на свойства твердых кристаллов.

Много позже стала ясна физическая причина существования четвертого состояния вещества и его основное условие, которое заключается в том, что молекулы должны иметь не сферическую, а, скажем, вытянутую форму в одном направлении или заметно уплощенную. В этих случаях атомы в молекулах располагаются в основном либо вдоль определенной линии, либо в выделенной плоскости.

Несферичность формы молекул можно характеризовать вектором единичной длины  $e$ , который либо параллелен оси молекулы, либо перпендикулярен ее плоскости. Жидким кристаллом называют жидкость, состоящую из таких молекул, которые не только удерживаются в среднем на некотором расстоянии  $a$  друг от друга, но и имеют векторы  $e$ , параллельные определенной оси  $L$  (рис. 1).

Подчеркнем, что, хотя в таком состоянии вещества оси или плоскости его молекул оказываются параллельными, оно все равно остается жидким: центры масс молекул не образуют какой-либо периодической решетки, как в кристалле, а располагаются хаотично в пространстве и могут в нем свободно перемещаться. Разумеется, ориентация молекул в такой анизотропной жидкости подчиняется этому порядку только при умеренной температуре, пока тепловые флуктуации не настолько сильны, чтобы разрушить данный ориентационный порядок. Сильное повышение температуры вызывает разрушение

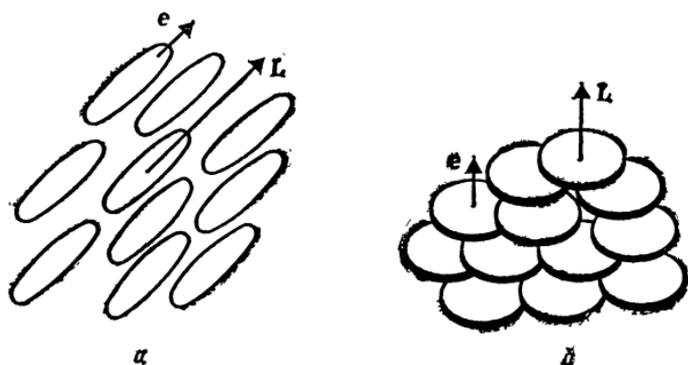


Рис. 1. Ориентационное упорядочение молекул:  
 а — стержнеобразные молекулы, б — дискообразные молекулы

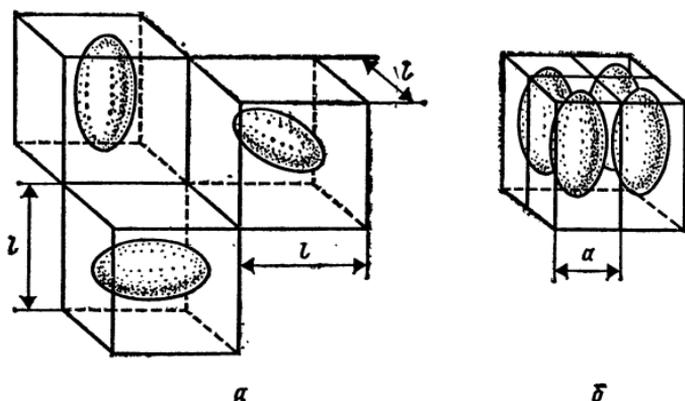


Рис. 2. Зависимость ориентационного порядка от плотности вещества. При низкой плотности порядок отсутствует (а), при высокой появляется (б)

порядка в ориентации молекул, когда их хаотическое поступательное и вращательное движение становится преобладающим, и жидкий кристалл превращается в обычную жидкость. Жидкие кристаллы, образующиеся при изменении температуры, называются термотропными.

Существование того или иного жидкого состояния зависит не только от температуры, но и от плотности вещества, точнее, от концентрации в растворе несферических молекул.

На рис. 2а показана ситуация, когда на каждую

молекулу в жидкости приходится объем порядка  $l^3$ , где  $l$  — длина молекулы, и поэтому молекулы могут быть ориентированы как угодно. Помещая то же количество молекул в меньший объем, мы не сможем обеспечить их хаотическую ориентацию в пространстве, так как теперь при некоторых поворотах они будут мешать друг другу. Если диаметр молекулы  $a$  заметно меньше ее длины  $l$  и на каждую молекулу приходится объем порядка  $a^2l$ , то все молекулы должны быть ориентированы одинаково (рис. 2б). При промежуточной концентрации, когда на каждую молекулу приходится объем меньший, чем  $l^3$ , но больший, чем  $a^2l$ , ориентационный порядок будет неполным, но все-таки заметным. Обратим внимание на то, что этот порядок связан с тем, что молекулы из-за сильного отталкивания не могут проникать друг в друга. Жидкие кристаллы, образующиеся при растворении органического вещества в каком-нибудь растворителе, называются лиотропными.

**Жидкости, имеющие оптические оси. Нематики и смектики.** Таким образом, в жидкости, состоящей из несферических молекул, при умеренных температурах и плотностях вещества появляется особое направление (директор) — ось L. Вдоль этой оси ориентируются (в среднем) молекулы-стержни и перпендикулярно к ней — молекулы-диски. Такие же оси имеются и в некоторых твердых молекулярных кристаллах.

Наличие в жидкой среде и кристаллической решетке выделенной оси придает материалам особые оптические свойства. Эти оси, называемые оптическими, и обуславливают сходство между жидким и твердым кристаллами. Огромный интерес к жидким кристаллам, возникший в последние десятилетия, связан как раз с тем, что в них оказалось возможным эффективно (и часто эффективно) управлять световыми лучами, изменяя их интенсивность, цвет и направление благодаря существованию оптических осей, влиять на ориентацию которых в жидкости намного легче, чем в твердом теле.

В настоящее время прикладное значение жидких кристаллов весьма велико и его трудно переоценить: экономия энергии и материалов в устройствах, работающих на жидких кристаллах, а также качество и надежность таких устройств столь значительны, что часто просто невозможно найти им аналоги. На эту тему уже имеется обширная популярная литература. Однако се-

годня исследователей привлекают новые, зачастую неожиданные свойства жидкокристаллического состояния вещества, которые дают заметный импульс развитию фундаментальной науки в смежных областях. В настоящей брошюре мы хотим рассказать именно о таких аспектах в изучении жидких кристаллов. Назовем некоторые из них.

Наличие жидкокристаллических фаз заставило ученых пересмотреть представления о возможной структуре конденсированного вещества, радикально расширив многообразие структур. При этом оказалось, что некоторые жидкокристаллические структуры имеют аналоги в слое расплава у поверхности растущего обычного твердого кристалла. Таким образом, еще во многом нерешенная проблема роста кристаллов получила новое перспективное освещение.

В последние годы физики поняли, что в ряде случаев должны существовать структуры, представляющие собой системы дефектов, неизбежно возникающих в определенных ситуациях. Это дает толчок в понимании явлений, происходящих в некоторых твердых кристаллах и, в частности, в так называемых несоразмерных фазах. С другой стороны, открытая возможность самоорганизации жидких кристаллов в причудливые макроскопические структуры под воздействием внешних факторов имеет прямое отношение к широко обсуждаемой ныне проблеме синергетики.

Новые горизонты в фундаментальной и прикладной науке открывают еще более сложные жидкокристаллические системы, содержащие различные компоненты и, в частности, полимерные жидкие кристаллы. Но прежде чем перейти к рассмотрению этих вопросов, напомним некоторые уже хорошо изученные свойства жидких кристаллов.

Заранее нельзя сказать, как будет ориентирована оптическая ось  $L$ , если не созданы какие-либо специальные условия. Действительно, все направления  $L$  энергетически равноправны в неограниченной среде. Будет ли вектор  $L$  одним и тем же в каждой точке пространства, зависит от многих условий, к которым относятся и внешние границы, и инородные вкрапления, и различные воздействия на жидкий кристалл. Поэтому весьма типичной ситуацией является довольно сильное изменение направления оптической оси в пространстве

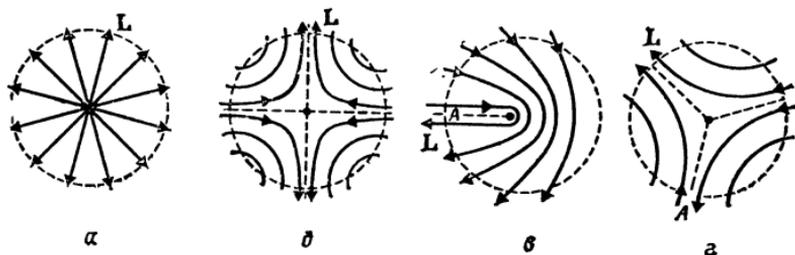


Рис. 3. Разные типы дефектов ориентации: а и б — неустойчивые звезды оптических осей, в и г — устойчивые звезды

от точки к точке, или, другими словами, деформация ориентации единичного вектора  $L(r)$ . В частности, нередко наблюдаются дефекты ориентации (точки, линии, плоскости), в окрестности которых ориентация оси  $L$  изменяется очень резко (часто — с разрывами).

Типичные дефекты изображены на рис. 3, где сплошные линии показывают локальную ориентацию оптической оси в плоскости рисунка. Жирные точки на рисунке и есть дефекты ориентации. Поскольку слой жидкого кристалла имеет и третье измерение (перпендикулярно плоскости рисунка), то эти точки являются проекциями дефектов-линий на данную плоскость. Такие линейные ориентационные дефекты, хорошо видные в микроскоп, называются дисклинациями.

Эти линии или нити (по-гречески «нить» — «нема») дали название наиболее простому типу жидких кристаллов — «нематика» (см. рис. 1). Как всякий дефект, такие нити энергетически невыгодны для сообщества молекул: выгодна параллельность осей всех молекул. Но существованию нематика без таких нитей мешают посторонние причины: нити могут закрепиться на примесных твердых частицах, внешних поверхностях и т. п. Может оказаться и так, что нити зацепятся друг за друга, образовав сеть, и будут мешать друг другу исчезнуть.

Некоторые нити сами по себе не очень «прочны». Если мысленно ухватиться за центры «звезд» ориентации  $L$ , изображенных на рис. 3а и 3б, и потянуть весь пучок «лучей» вертикально, перпендикулярно к плоскости рисунка, то все эти лучи на большом расстоянии от плоскости станут практически параллельными. Это — наиболее выгодная ориентация молекул, и если у нема-

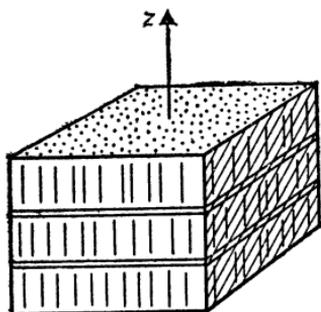


Рис. 4. Сметтик А

тика есть возможность вытолкнуть нить-дефект, например, течением, то происходит так называемое вытекание нити в третье измерение. Однако не все звезды неустойчивы. Например, звезды, изображенные на рис. 3в, г, вытолкнуть в третье измерение невозможно: форма этих дефектов в целом сохранится, так как обязательно останутся узкие области, доходящие до центра звезды, в которых векторы  $\mathbf{L}$  резко изменяют свое направление.

Существуют и другие типы жидких кристаллов, более жесткие по своей структуре, чем нематики. Некоторые из них похожи по своему строению на мыльные пленки и поэтому называются смектическими, или просто смектиками (от греческого «сметма» — «мыло»). На рис. 4 изображен так называемый смектик А, представляющий собой стопку монослоев, в каждом из которых все молекулы ориентированы одинаково (перпендикулярно монослою) и свободно перемещаются вдоль него, но так, что центры масс их находятся на одной и той же плоскости. Эти плоскости, называемые смектическими, расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, примерно равном длине молекулы. Таким образом, смектик А имеет кристаллическую решетку, периодичную в одном направлении — вдоль оси  $z$ , которая является оптической осью этого жидкого кристалла. Вдоль плоскости смектик А ведет себя как нематик, но вдоль единственной кристаллической оси он проявляет свойства твердого тела, т. е. обладает обычной упругостью.

На опыте обнаружено много разных типов смектического состояния: А, В, С и т. д. Наиболее интересные новые данные о них будут обсуждаться ниже.

**Хиральные молекулы и холестерики.** Молекулы, из которых состоят нематики, имеют плоскости симметрии.

Но можно представить себе продолговатые молекулы, не имеющие ни одной плоскости симметрии. Такие молекулы называются хиральными. Они имеют длинные плоские участки, что придает им сходство с молекулами нематика, но имеется еще одна важная деталь: к плоскому участку молекулы прикрепляется относительно короткая спиральная цепочка атомов. На основном плоском участке молекулы располагаются десятки и сотни атомов, в то время как спиральный участок насчитывает их единицы.

В зависимости от направления закручивания спирали такие молекулы могут быть правыми или левыми.

Холестерические жидкие кристаллы, или холестерики (от названия вещества холестерина), состоящие из хиральных молекул, похожи по структуре на нематики, но имеют принципиальное отличие. Оно состоит в том, что в холестерике, свободном от внешних воздействий, однородная ориентация оптической оси  $L$  является энергетически невыгодной. Молекулы холестерика можно расположить параллельно друг другу (как в нематике) в тонком монослое, но в соседнем слое хиральные молекулы должны быть повернуты на некоторый малый угол: энергия этого состояния оказывается меньшей, чем при однородной ориентации оси  $L$ . В стопке таких нематических монослоев ось  $L$  поворачивается постепенно от слоя к слою, образуя в пространстве правый или левый винт, называемый также твист-ориентацией оптической оси.

Угол  $\alpha$  между векторами  $L$  соседних монослоев и шаг винта  $h$  в холестерике можно грубо оценить, исходя из простых предположений. Очевидно, чем меньше угол  $\alpha$ , тем меньше энергия взаимодействия спирального участка молекулы с соседней молекулой и тем больше взаимодействие основных плоских участков молекул. Поскольку, грубо говоря, спиральный участок содержит один атом, а плоский — 100, то отношение этих энергий взаимодействия составляет около 0,01. Поэтому угол  $\alpha$  составляет сотые доли полного оборота, т. е. около  $1^\circ$ . Шаг винта  $h = 360 a/\alpha$  при типичном значении  $a \sim 1$  нм должен составлять несколько сотен нанометров и сравним с длиной волны света в видимой части спектра.

Шаг винта можно легко изменить, смешивая холестерики с винтами противоположных знаков, но с одним

и тем же шагом. Если количества правых и левых молекул одинаковы, то, по существу, это уже не холестерик, а нематик, так как данная смесь — система с зеркальной симметрией. При небольшой разнице в количествах правых и левых молекул зеркальная симметрия исчезает, но шаг  $h$  остается большим.

Линейно поляризованный свет, падающий на холестерик с большим шагом винта вдоль оси последнего, поляризуется в любой точке холестерика параллельно оптической оси  $L$  в данной точке. Интерференционные явления, разыгрывающиеся на расстояниях порядка длины волны, успевают «следить» за медленным поворотом оптической оси в пространстве и подстроиться к нему. Таким образом, пройдя всю толщину холестерической пленки, свет оказывается линейно-поляризованным так, как направлена оптическая ось на противоположной поверхности пленки. Это явление оптической активности холестерика характеризуется огромными значениями угла поворота поляризации света (порядка  $10^5$  град/см).

## 2. ЭКЗОТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

**Гексатики, или тонкости молекулярного упорядочения.** Жидкие кристаллы проявляют большое разнообразие структур, которые характеризуются определенной упорядоченностью как по положению центров масс молекул (позиционный порядок), так и по ориентации молекулярных осей (ориентационный порядок). Нематик и холестерик не имеют никакой позиционной упорядоченности. В объеме смектика А имеется одномерная кристаллическая решетка, которая, однако, не будет устойчивой, если объем кристалла бесконечно большой: тепловые флуктуации «размывают» ее, т. е. средний квадрат смещения центров масс молекул из смектических плоскостей обращается в бесконечность.

Этот интересный результат есть следствие строгой теоремы, доказанной Ландау и Пайерлсом в 30-е годы. Данная теорема носит более общий характер и гласит, что очень тонкие (мономолекулярные) плоские кристаллические решетки, периодические по двум независимым направлениям, также неустойчивы по тем же причинам. Однако теорема не запрещает существование двумерной кристаллической решетки в неограниченном теле, име-

ющем три измерения, т. е. в бесконечном объеме. На опыте слой смектика А имеет обычно относительно малую толщину вдоль «кристаллической» оси  $z$ , что не приводит к заметному тепловому «размыванию» кристаллической решетки, и поэтому последней соответствует довольно четкая картина дифракции рентгеновских лучей.

Картина дифракции обычно выглядит как система пятен, характеризующая наблюдаемое распределение интенсивности рентгеновского излучения  $I(\mathbf{q})$  в пространстве импульсов  $\mathbf{q}$ , т. е. в обратном пространстве. Координаты центров этих пятен задаются векторами  $\mathbf{k}$ , соответствующими узлам обратной решетки. В случае одномерной решетки (в трехмерном теле) имеются лишь волновые числа  $k_z = 2\pi m/l$ , где  $l$  — толщина смектического монослоя,  $m$  — целые числа.

Наблюдаемое распределение интенсивности в дифракционных пятнах  $I(\mathbf{q})$ , называемое структурным фактором, дает богатую информацию об особенностях строения кристаллической решетки. Структурному фактору однозначно соответствует в обычном пространстве функция  $\rho_{12}(\mathbf{r})$ , которая определяет вероятность обнаружения значения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в точке  $\mathbf{r}$ , если в точке  $\mathbf{r}=0$  эта плотность имеет значение  $\rho(0)$ .

В случае трехмерной решетки распределение интенсивности в пятне с координатой  $\mathbf{k}$  выглядит так: имеется бесконечно узкий и высокий центральный пик  $I_0(\mathbf{q})$ , на который накладывается относительно широкий пик  $I_T(\mathbf{q})$ , спадающий к краям пятна по закону  $(\mathbf{q}-\mathbf{k})^{-2}$ . Первый пик, называемый вкладом правильных отражений, связан с наличием фиксированных положений равновесия молекул в кристаллической решетке. Второй пик вызван существованием тепловых смещений молекул из положений равновесия и рассеянием рентгеновских лучей на этих флуктуациях плотности. Распределение  $I_T(\mathbf{q})$  показывает, как изменяется с расстоянием  $\mathbf{r}$  функция  $\rho_{12}^T(\mathbf{r})$  — вероятность обнаружения флуктуации плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  в точке  $\mathbf{r}$ , если в точке  $\mathbf{r}=0$  эта флуктуация имеет значение  $\Delta\rho(0)$ . Величина  $I_T(\mathbf{q})$  — это образ функции  $\rho_{12}^T(\mathbf{r})$ , причем закону  $I_T(\mathbf{q}) \sim (\mathbf{q}-\mathbf{k})^{-2}$  соответствует зависимость  $\rho_{12}^T(\mathbf{r}) \sim 1/r$ .

Каждый из пиков и суммарная (интегральная) интенсивность всего пятна экспоненциально быстро умень-

шаются с возрастанием величины  $\langle u^2 \rangle$  — среднего квадрата смещения центра масс молекулы из узла реальной решетки. В пятне можно также выделить вклад интенсивности рассеяния на разного рода дефектах, который слабо зависит от величины  $\langle u^2 \rangle$ , не обращается в бесконечность при  $\mathbf{q}=\mathbf{k}$  и обычно имеет вид колокола. Следует сказать, что интенсивности  $I_0(\mathbf{q})$  и  $I_T(\mathbf{q})$  обращаются в бесконечность при  $\mathbf{q}=\mathbf{k}$  только в идеализированном случае неограниченного трехмерного кристалла. При конечных размерах кристалла значения интенсивностей велики, но конечны.

Даже эти элементарные сведения из области рентгеноструктурного анализа показывают, как много информации можно извлечь из наблюдения системы пятнышек на фотографии. В самом деле, по степени засвеченности фотопленки в разных точках отдельного пятна строится зависимость структурного фактора от импульсов фотона, передаваемых электронам атомов, и, следовательно, вычисляются, например, вероятности флуктуаций электронной плотности в узлах решеток. А это, в свою очередь, позволяет сделать достоверные заключения о характере строения кристалла, степени размытости кристаллической решетки по различным направлениям при разных температурах и т. д. Далее такие выводы используются для объяснения и прогнозирования всего набора физических свойств кристаллов, в том числе электро- и теплопроводности и т. п.

Таким образом, знание структурных особенностей необходимо для понимания и разумного использования процессов формирования кристаллических решеток.

В случаях одномерной решетки (в неограниченном объеме) и двумерной решетки (на неограниченной плоскости) среднеквадратичное смещение  $\langle u^2 \rangle$  должно обращаться в бесконечность согласно теореме Ландау—Пайерлса. Поэтому здесь структурный фактор  $I_0+I_T$  обращается в нуль, что фактически означает отсутствие реальной решетки с фиксированными положениями равновесия молекул. Однако существование одномерной волны плотности в трехмерной жидкости, а также двумерной волны плотности на плоскости («двумерный кристалл») все-таки имеет физический смысл.

В этих случаях вместо четко разделенных мономолекулярных слоев фигурируют плоскости определенной

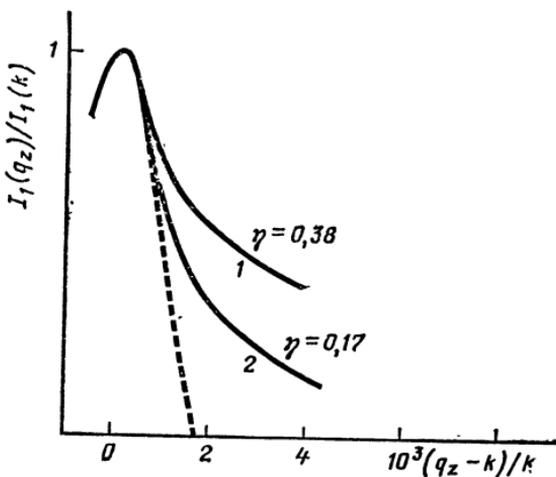


Рис. 5. Профили интенсивности рентгеновского рассеяния в смектической фазе А п-октилокси-п'-цианобифенила (Альс-Нильсен и другие)

фазы у практически синусоидальной волны. Для такой волны плотности характерно отсутствие рефлексов (пятен) высших порядков в дифракционной картине.

При наличии в волне плотности нескольких гармоник в дифракционной картине появляются рефлексы более высокого порядка. Упомянутым системам пониженной размерности на опыте соответствуют рентгенограммы, похожие на рентгенограммы трехмерного кристалла. Но распределения интенсивности в пятнах у одномерной волны плотности (в объеме)  $I_1(\mathbf{q})$  и двумерной волны плотности (на плоскости)  $I_2(\mathbf{q})$  отличаются от зависимости  $I_T(\mathbf{q})$ . Теоретически показано, что  $I_2(\mathbf{q}) \sim |\mathbf{q} - \mathbf{k}|^{-2+\eta}$ , где показатель  $\eta \sim 1/10$  зависит от температуры и волнового вектора  $\mathbf{k}$ , причем этот вклад не исчезает при обращении в бесконечность среднеквадратичного смещения  $\langle u^2 \rangle$ . Соответственно функция  $\rho_{12}(x, y) \sim r^{-\eta}$  спадает в двумерном кристалле медленнее, чем  $1/r$ , и, следовательно, указывает на значительную вероятность флуктуаций плотности — случайных отклонений от ее среднего значения. Интересно, что, хотя в таком твердом теле отсутствует дальний позиционный порядок, все же оно имеет модуль сдвига.

В случае одномерных волн плотности (смектики А и С) распределение  $I_1(q_z)$  и вероятность флуктуационного отклонения плотности от среднего значения  $\rho_{12}(z)$

также имеют степенной вид. При этом на рентгенограмме рефлексы наблюдаются только вдоль оси  $q_z$ . В плоскости  $(q_x, q_y)$  имеется один широкий симметричный пик, характеризующий ближний порядок в жидкости, в которой вероятность флуктуаций плотности быстро убывает по экспоненциальному закону  $\rho_{12}(x, y) \sim \exp(-r/\xi)$ , где  $\xi$  — характерный размер молекулярной группировки. Альс-Нильсен с сотрудниками впервые показал экспериментально, что в смектике А  $I_1(q_z) \sim |q_z - k|^{-2+\eta}$  причем  $\eta$  есть функция температуры (рис. 5).

По-видимому, некоторые модификации жидких кристаллов (смектики В, Е, С, Н) имеют трехмерные кристаллические решетки, т. е. в принципе не отличаются от твердого тела, но обладают иными размерами элементарной кристаллической ячейки и малыми значениями модулей сдвига. Малость модуля сдвига трехмерной решетки соответствует, в частности, слоистой структуре тела, если взаимодействие между слоями слабо.

Рентгенограммы смектика В часто показывают гексагональную систему дифракционных пятен в плоскости волновых векторов  $(q_x, q_y)$ . Распределение интенсивности в пятнах изучалось здесь для образцов смектика В, состоящих из двух и более смектических монослоев с наращиванием толщины стопки таких слоев до сотен ангстрем. Наблюдаемое распределение флуктуационного вклада в интенсивность в толстых слоях вещества описывается законом  $(q-k)^{-2}$ , показывающим, что, в сущности, мы имеем дело с настоящим трехмерным кристаллом. Измерения модуля сдвига в таком кристалле дают конечные, хотя и весьма малые, значения, т. е. такой кристалл очень пластичен: монослой в нем довольно легко сдвигаются друг относительно друга. Это состояние вещества очень похоже на мед. Конечно, такую фазу В называть жидкокристаллической можно лишь условно.

Наблюдаемое распределение интенсивности рассеяния от тонкого слоя (содержащего два монослоя) того же вещества указывает на существование «двумерного кристалла», который дает гексагональную систему резких пятен со структурным фактором  $I_2(q)$  (рис. 6). Таким образом, можно утверждать, что данный «кристалл» имеет гексагональную симметрию. Экспериментальные данные подтверждают теоретический вывод о том, что

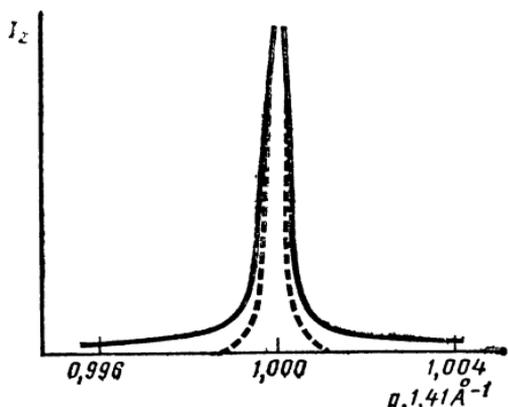


Рис. 6. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от переданного импульса излучения в двухслойном образце вещества 14S5 при  $T=362$  К ( $\eta=0,13$ ) (Пиндак, Монктон)

если в плоской системе вероятность позиционных флуктуаций затухает степенным образом, то такая система обладает истинным дальним порядком в ориентации межмолекулярных связей, причем под последними подразумеваются геометрические линии, соединяющие центры масс молекул (рис. 7).

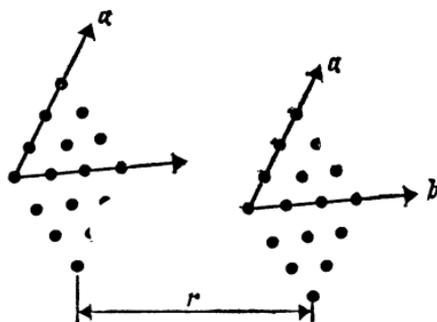


Рис. 7. Ориентационный порядок связей в плоской решетке: векторы решетки  $a$  одинаковы по всему образцу, но позиционный порядок на больших расстояниях отсутствует

Действительно, опыт показывает, что при изменении ориентации импульса  $q$  в плоскости  $(q_x, q_y)$  на рентгенограмме видны шесть пиков по определенным направлениям. Теоретически показано, что с повышением температуры в такой системе возможен переход в состояние с экспоненциальным убыванием вероятности флуктуаций плотности  $\rho_{12}(x, y) \sim \exp(-r/\xi)$  и степенным убыванием вероятности флуктуаций в ориентации связей. Эта фаза получила название гексатической.

Стопка плоских гексатических слоев дает трехмерный гексатик, в котором имеется ближний позиционный порядок и истинный дальний ориентационный порядок связей. Пиндак и Монктон продемонстрировали на опыте, что трехмерной гексатической фазе соответствует структурный фактор, имеющий в плоскости ось симметрии шестого порядка. При этом зависимость структурного фактора от абсолютного значения импульса говорит о том, что в плоскости слоев гексатик ведет себя как жидкость, имеющая ближний порядок на расстояниях  $\xi \sim 10$  нм.

Смектик *F* также является гексатиком, у которого длинные оси молекул наклонены в смектических монослоях. Смектик *I*, по-видимому, демонстрирует еще одну возможную промежуточную структуру: дальний ориентационный порядок и квазидальний (т. е. со степенным затуханием вероятности флуктуаций плотности) позиционный порядок.

Не существует принципиального запрета на то, чтобы какое-нибудь из перечисленных промежуточных состояний вещества встретилось исследователям при изучении роста обычных твердых кристаллов из расплава или из газовой среды. Особенно вероятно появление на разных стадиях роста двумерных промежуточных структур и пластичных слоистых образований вблизи поверхности растущего кристалла. Новейшие данные опыта из этой области подтверждают такие соображения.

Названные чрезвычайно тонкие экспериментальные исследования систем с пониженной размерностью, очень важные для прогресса физики структурных превращений, стали возможными только в последние годы благодаря радикальным изменениям в технике рентгеновского рассеяния. Эти новые возможности связаны с появлением мощных источников синхротронного излучения — излучения электромагнитных волн электронами и позитронами, движущимися с релятивистскими скоростями в однородном магнитном поле. В настоящее время при изучении двумерных систем структурные факторы определяются с более высоким разрешением, чем это удавалось делать ранее для трехмерных кристаллов. Другим важным обстоятельством является то, что в исследованиях используются сверхтонкие пленки жидких кристаллов, подвешенные на подходящей рамке и не соприкасающиеся с какой-либо опорой. Это резко

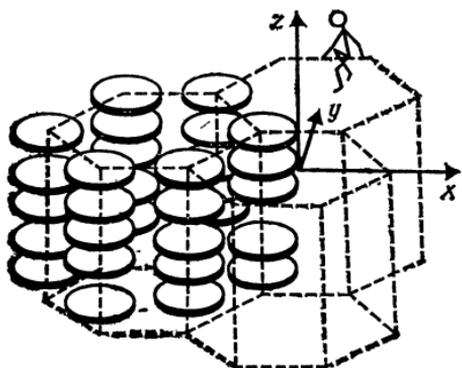


Рис. 8. Плоская кристаллическая решетка нематических нитей из дискообразных молекул

снижает фон, на котором регистрируется сигнал, поскольку основными источниками фонового рассеяния обычно являются опорные твердые поверхности.

Двумерная кристаллическая решетка в трехмерном теле, как отмечалось выше, является устойчивой. Такие системы, состоящие из дискообразных молекул, сравнительно недавно открыты в экспериментах Чандрасекара и его коллег. Эти жидкие кристаллы представляют собой системы жидких столбиков с определенной симметрией, причем ориентация дисков строго упорядочена (рис. 8).

Самое удивительное, пожалуй, то, что такие системы столбиков представляют собой геометрически правильные двумерные решетки, вполне устойчивые по отношению к тепловым флуктуациям. Так как эти решетки не размываются флуктуациями, они обладают всеми свойствами твердого кристалла и, в частности, статическим модулем сдвига в плоскости, перпендикулярной оси жидких столбиков. Это значит, что если мы сожмем, растянем или сдвинем решетку в данной плоскости, то после снятия нагрузки она восстановит свою форму по закону упругости.

Обсуждение свойств таких систем выходит за рамки нашей темы. Поэтому здесь мы только упомянем, что существует целый класс так называемых углеродистых жидких кристаллов, образующихся при термической обработке нефтехимических продуктов и углей. На конечной стадии такой обработки (пиролиза) образуются кокс, графит, полимерные волокна, качество которых очень сильно зависит от промежуточного жидкокристаллического состояния вещества, содержащего дискооб-

разные молекулы. Практическое значение таких материалов сегодня огромно.

**Голубые фазы.** Такое название благодаря своей окраске получили состояния вещества, содержащего хиральные молекулы, которые существуют в узкой температурной области порядка  $1^\circ$  между изотропножидкой и холестерической фазами. Они долгое время интриговали исследователей, поскольку никак не удавалось расшифровать их структуру. Голубые фазы оптически изотропны, имеют кубическую пространственную структуру, обладают оптической активностью. Размер элементарной ячейки обычно больше шага холестерического винта  $h$ , хотя и сопоставим с ним, что интерпретируют как своеобразное «красное смещение» структуры.

В настоящее время поняты причины этих особенностей голубых фаз. В сущности, такие состояния хирального вещества демонстрируют возможность образования трехмерных структур, когда на холестерическую ориентационную спираль накладываются дополнительные модуляции в трех измерениях с периодом, не равным шагу исходного винта. Эти новые кубические сверхструктуры, как и одномерную холестерическую, можно было бы назвать несоразмерными, т. е. обладающими пространственными периодами, не кратными размерам молекул  $l$ . Информацию о кубическом строении голубых фаз дают экспериментальные данные по брэгговскому рассеянию в видимом диапазоне спектра.

При объяснении необычных свойств голубых фаз решающее значение имели соображения Бразовского и Дмитриева о том, что в таких системах большую роль играет так называемый ближний порядок молекул, т. е. организация молекулярных групп на сравнительно малом расстоянии  $\xi$ , называемом корреляционным радиусом.

Как известно, при фазовых переходах 2 рода по мере приближения к температуре перехода величина  $\xi$  быстро возрастает, что соответствует, например, локальному ориентационному упорядочению все большего числа молекул в изотропной фазе. При фазовых переходах 1 рода величина  $\xi$  остается конечной в точке перехода, однако она может быть довольно большой, если переход 1 рода слабо стлится от перехода 2 рода. Именно таким переходом является фазовое превращение изотропная жидкость — холестерический жидкий кристалл,

для которого корреляционный радиус  $\xi$  характеризует масштаб локального ориентационного (нематического) упорядочения в изотропной фазе.

Можно представить себе две возможности. Первая: корреляционный радиус  $\xi$  в точке перехода остается много меньше шага винта в холестерической фазе. Этот случай соответствует обычному изотропно-холестерическому переходу, при котором холестерик на расстояниях, меньших  $h$ , действительно имеет нематическую ориентационную структуру. Вторая возможность: корреляционный радиус  $\xi$  больше шага винта  $h$ . В этом случае как бы получается, что пространственный период сверхструктуры становится меньше размеров локальной нематической области. Это, разумеется, невозможно по самому смыслу организации сверхструктуры. Поэтому в действительности на расстояниях  $h \sim \xi$  ориентационное упорядочение может приобрести иной характер.

Например, у продолговатых плоских молекул здесь одинаково ориентируются не только длинные оси, но станут параллельны друг другу и плоскости молекул. Такое ориентационное упорядочение называется двухосным. Другая возможность состоит в том, что длинные оси молекул могут образовывать в пространстве не только такой простой винт, как в холестерике, но и более сложную винтовую структуру, закрученную по двум независимым направлениям.

То, что хиральные молекулы при определенных условиях образуют разнообразные сверхструктуры, имеет принципиальное значение и обусловлено именно свойством хиральности, т. е. возможностью существования молекул как двух зеркальных антиподов (правой и левой форм). Известно, что живой природе присуща хиральная чистота, т. е. молекулы существуют в одной и только одной из форм («левые» аминокислоты, «правые» сахара), благодаря чему они быстрее полимеризуются и способны образовывать винтовые структуры (нуклеиновые кислоты ДНК и РНК). Значение таких биологических структур знают все. Молекулы жидких кристаллов, также играющие важную роль в живой природе, при наличии хиральности образуют особые макроструктуры.

Вполне реальна ситуация, когда оказывается энергетически выгодно пространственное закручивание длинных осей молекул по двум независимым направлениям.

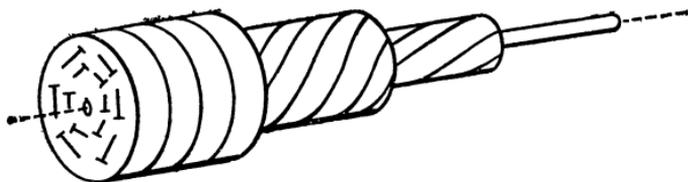


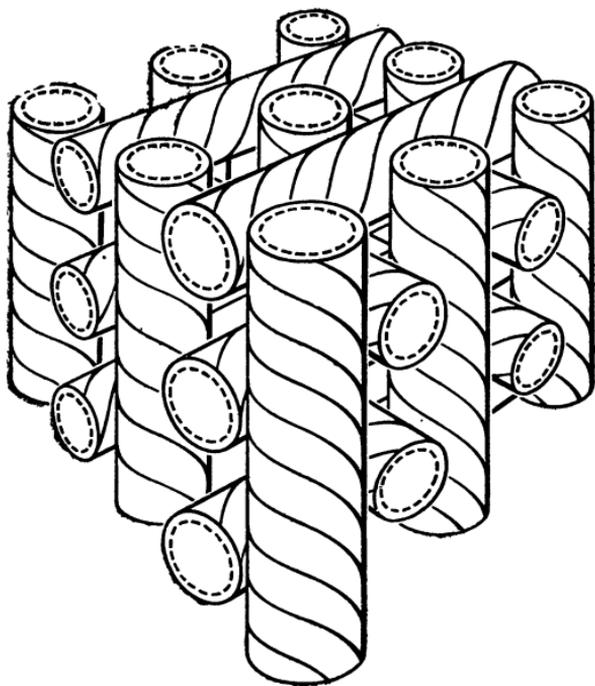
Рис. 9. Цилиндр двойной закрутки

Области с таким ориентационным упорядочением, получившие название вихревых мод или областей двойной закрутки, изображены на рис. 9 в виде цилиндра с линиями, показывающими ориентацию осей молекул на разных расстояниях от оси цилиндра. В торце цилиндра показаны проекции осей молекул на его плоскость, на оси молекулы ориентированы вдоль нее. В областях двойной закрутки жидкий кристалл является одноосным.

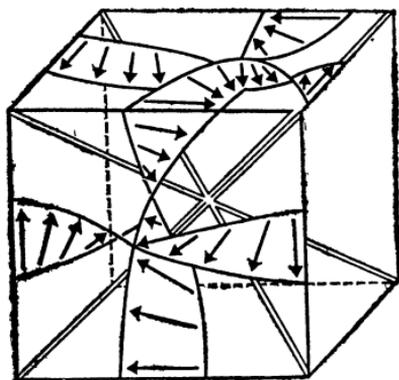
Такие цилиндры можно уложить в кубические решетки (сверхструктуры) различной симметрии. Одна из этих решеток (простая кубическая) изображена на рис. 10. Расчеты показывают, что области двойной закрутки занимают основной объем элементарных ячеек. Оставшаяся часть объема (около 3%) элементарной кубической ячейки, возможно, имеет двухосную ориентационную структуру. В местах контакта цилиндров — вихревых мод направления средней ориентации молекул изменяются непрерывно и плавно. Однако такое непрерывное изменение возможно не во всяких решетках. Например, в объемно-центрированной решетке, элементарная ячейка которой изображена на рис. 11, подобный контакт цилиндров невозможен, и такая ячейка обязательно содержит ориентационно разупорядоченные области (вдоль объемных диагоналей куба), которые являются ядрами дефектов-дисклинаций.

В частности, такими дисклинациями оказываются звезды ориентации, показанные на рис. 3г. Центр звезды и есть ядро дефекта. Как видно из рис. 3, в центре всякой звезды вообще нельзя определить ориентацию молекул. Другими словами, в ядре дефекта действительно имеется полная ориентационная разупорядоченность, т. е. можно сказать, что здесь жидкость изотропна.

Таким образом, разумно предположить, что голубые фазы одноосны всюду, а упомянутые узкие области эле-



*Рис. 10.* Простая кубическая решетка, образованная цилиндрами двойной закрутки



*Рис. 11.* Элементарная ячейка объемно-центрированной решетки в голубой фазе

ментарной ячейки суть не что иное, как линейные дефекты ориентационной структуры (дисклинации), которые позволяют состыковать области с различной ориен-

тацией молекул. Наличие дефектов вытекает из общих топологических соображений, поскольку невозможно закручивать в пространстве оси молекул вдоль двух независимых направлений без того, чтобы либо одно из вращений прекратилось, либо не образовался какой-то дефект в структуре жидкого кристалла. Так как ядро дисклинации, т. е. ее центральная часть, представляет собой изотропную жидкость, то естественно, что наиболее вероятно зарождение таких дефектов при температурах, близких к точке фазового перехода «изотропная жидкость — жидкий кристалл», что, в частности, также может объяснять узкую температурную область существования голубой фазы.

Обе модели (вихревых мод и ориентационных дефектов) дают совпадающие результаты при описании экспериментальных результатов, касающихся структуры и оптических свойств голубых фаз. Расчеты показывают, что простая кубическая решетка соответствует высокотемпературной, а объемно-центрированная — низкотемпературной голубой фазе, наблюдаемым в узком температурном интервале между изотропной и холестерической фазами. Превращения между всеми названными фазами — переходы 1 рода.

Мысль о том, что при определенных условиях возможно возникновение периодических структур, образованных ориентационными неоднородностями (например, вихревыми модами) и ориентационными дефектами (например, дисклинациями), кажется очень привлекательной и может быть использована при изучении структурных превращений не только в жидких кристаллах, но и вообще в конденсированной среде, где типы структурных неоднородностей и дефектов могут быть различными.

### **3. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ**

**Вода, поверхностно-активные вещества и мицеллы.** Мы уже говорили о лиотропных жидких кристаллах как растворах органических веществ в различных жидкостях. Типичным растворителем является вода, которая благодаря своим свойствам дает богатые возможности для перестройки органических веществ в разнообразные структуры.

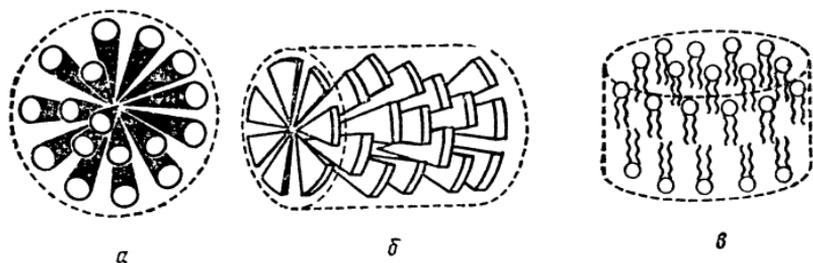


Рис. 12. Типы мицелл

*а* — сферические, *б* — цилиндрические, *в* — дискообразные мицеллы

К удивительным свойствам воды относятся ее большие теплоемкость и диэлектрическая проницаемость, которые обусловлены в основном дипольным строением молекул воды и наличием водородных связей между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Хотя структура воды до конца еще не ясна, существуют веские основания считать, что ее молекулам в пространстве присуща более или менее прочная система связей, причем каждая молекула связана с четырьмя соседями. Часть таких связей относительно легко разрывается и пересоединяется, в то время как другая часть, характеризующая ближний порядок, остается довольно прочной. Относительно прочные молекулярные группировки воды содержат, по-видимому, около сотни молекул и обладают большим электрическим дипольным моментом, что объясняет сильный отклик воды на внешнее электрическое поле (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon \approx 80$ ). По этим же причинам высока способность воды растворять ионные соединения.

Большие органические молекулы нелегко растворять в воде по той причине, что значительная часть атомов таких молекул не может образовать энергетически выгодные связи с молекулами воды, а связи между последними при внедрении большой молекулы разрываются. Поэтому, как правило, органические молекулы как бы выталкиваются из воды, уменьшая поверхностное натяжение двухкомпонентной системы «вода — органические молекулы». Если органическая молекула имеет так называемую полярную головку, т. е. часть молекулы несет электрический дипольный момент, то благодаря электрическим силам такая головка ионизируется в воде, как обычное ионное соединение. В этом случае полярные части органических молекул (к таковым относятся

молекулы поверхностно-активных веществ) тяготеют к водной среде (гидрофилы), а длинные хвосты этих молекул из нее выталкиваются (гидрофобы).

При малой концентрации поверхностно-активного вещества его полярные молекулы с углеводородными хвостами (амфифильные молекулы) хаотически распределяются в воде, так как взаимодействие таких молекул, например диполь-дипольное, на больших расстояниях слабее случайных сил, обусловленных, в частности, тепловыми флуктуациями дипольного порядка в воде. При некоторой критической концентрации взаимодействие амфифильных молекул становится достаточно сильным для объединения части их в сгустки сферической формы (мицеллы) (рис. 12а). Хвосты молекул, избегая контакта с водой, укладываются внутри сфер, а полярные гидрофильные головки, обращенные к воде, образуют сферическую поверхность. В сущности, такая поверхность представляет собой двойной электрический слой определенной толщины. Существование этой сферической оболочки энергетически выгодно, поскольку вне ее электрическое поле экспоненциально быстро спадает с расстоянием от центра мицеллы.

Мицеллы могут иметь не только сферическую форму. Известны цилиндрическая и дискообразная мицеллы (рис. 12б, в). Форма и размеры мицелл зависят от деталей строения поверхностно-активного вещества (объема полярной головки, длины гибкого хвоста и т. п.), которые определяют энергию сгустка амфифильных молекул, а также от энтропии смещения в растворе. Образование агрегатов молекул фактически возможно тогда, когда проигрыш в энтропии, связанный с объединением молекул в некоторую группировку, компенсируется выигрышем в энергии благодаря образованию двойного электрического слоя и отсутствию контакта углеводородных цепей с водой.

Очевидно, если молекулы имеют относительно большую симметричную головку и короткий хвост, так что их форма напоминает конус (см. рис. 12а), то им проще упаковываться внутри сферы. Более уплощенным конусовидным молекулам (типа «пирога») легче упаковываться внутри цилиндрической поверхности, а молекулы цилиндрической формы могут образовать двойной амфифильный слой ограниченных размеров (диск). В любом из трех названных случаев гидрофобность хво-

стов молекул заставляет их ориентироваться «хвост к хвосту» хотя бы в одном измерении, поэтому вдоль соответствующей оси толщина агрегата составляет приблизительно удвоенную длину молекулы поверхностно-активного вещества. Вдоль других осей может происходить рост мицелл с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества, например, сферические мицеллы становятся вытянутыми или сплюснутыми сфероидами (цилиндрами или дисками).

**Монослой на поверхности воды.** На свободной поверхности воды углеводородные «хвосты» амфифильных молекул выталкиваются наружу, в газовую фазу, а полярные головки предпочитают контактировать с водой за счет сильного диполь-дипольного взаимодействия. В результате на поверхности воды концентрация поверхностно-активного вещества может быть самой различной, от нескольких молекул на  $1 \text{ см}^2$  площади поверхности до сплошного мономолекулярного слоя, имеющего  $10^{14}$ — $10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ . Существенно, что плотностью монослоя можно управлять чисто механически, используя для этого подвижный барьер, поджимающий монослой со строго заданным усилием к стенке сосуда. Сосуд с подвижным барьером и измерителем поверхностного давления изобретен в начале нашего века Лэнгмюром и носит название лэнгмюровской ванны.

Монослои на поверхности воды образуют многие амфифильные соединения, в частности жирные кислоты и их соли, биологически важные фосфолипиды и протены, производные холестерина, красители со специально модифицированными молекулами и т. д. Структура такого монослоя представляет большой интерес с общезначимой точки зрения, поскольку эта система является примером двумерной конденсированной среды. Имеется много общего в поведении монослоя органических молекул на границе раздела «газ—жидкость» с поведением жидкокристаллических, в частности смектических, слоев.

По аналогии с трехмерными средами для монослоя на поверхности воды можно написать уравнение состояния, где роль объема будет играть площадь монослоя, а давление будет подсчитываться как отношение силы, приложенной к плавающему барьеру, к длине этого барьера (поверхностное давление  $\pi$ , измеряемое в единицах силы на длину). В этом случае для заданной

температуры  $T$  можно построить фазовую диаграмму «поверхностное давление — площадь, приходящаяся на одну молекулу ( $\sigma$ )». Такие  $\pi$ - $\sigma$  изотермы получены для многих поверхностно-активных соединений.

В физической химии поверхности общепринята следующая интерпретация этих изотерм. В области очень низких давлений, т. е. низких концентраций амфифильных молекул на поверхности, мы имеем как бы двумерный газ невзаимодействующих молекул. Для этой области иногда даже выполняется уравнение состояния идеального газа, записываемое в данном случае так:

$$\pi\sigma = k_B T,$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Однако из-за эффектов взаимодействия амфифильных молекул с водной подложкой в уравнение приходится вводить определенные поправки.

С увеличением давления площадь  $\sigma$  становится соизмеримой со средним сечением молекул, и монослой теперь можно считать двумерно жидким. При дальнейшем повышении давления монослой становится твердым, а площадь, занимаемая одной молекулой, — равной площади ее поперечного сечения (порядка  $15\text{--}20 \text{ \AA}^2$ ).

Знакомство с богатым полиморфизмом жидких кристаллов позволяет интерпретировать и различные фазовые переходы в монослоях. В этом отношении особенно интересны монослои фосфолипидов, молекулы которых имеют два гибких хвоста, присоединенных к одной полярной головке.

Увеличение поверхностного давления приводит к заметному уменьшению площади  $\sigma$ , что соответствует переходу из состояния двумерного газа к изотропно-жидкой фазе. В ней углеводородные хвосты молекул липида хаотически ориентированы в плоскости раздела между водой и воздухом. Измерение вязкоупругих свойств монослоя показывает, что при определенном значении  $\sigma$  изотропно-жидкая фаза переходит в другую, тоже жидкую, но более вязкую фазу, причем соответствующий переход является фазовым переходом 2 рода (т. е. без выделения скрытой теплоты). Монослой при этом может вытекать сквозь щель между барьером и стенкой ванны. Следовательно, происходит фазовый переход из изотропно-жидкой в жидкокристаллическую фазу (по предположению, со смектической С упаковкой гибких

углеводородных хвостов под некоторым углом к нормали слоя).

При дальнейшем повышении давления происходит еще один фазовый переход, теперь уже 1 рода (т. е. с выделением скрытой теплоты), из жидкокристаллической фазы в твердую с наклонным расположением тех же углеводородных хвостов, но ставших теперь жесткими. Этот переход довольно размытый, т. е. трудно указать точную величину давления, при которой он происходит.

Твердая фаза при повышении давления испытывает еще один, теперь уже последний переход в другую твердую фазу с расположением жестких углеводородных хвостов перпендикулярно поверхности воды. Этот переход оказывается переходом 2 рода.

Мы видим, таким образом, что фазовые переходы в монослоях на поверхности воды можно интерпретировать с привлечением знаний о структуре жидкокристаллических фаз.

Фазовый переход между двумя твердыми фазами наблюдается и в случае жирных кислот. На этих веществах проведены измерения модуля сдвига в окрестности обсуждаемого фазового перехода. При этом получилась совершенно неожиданная картина. Оказалось, что с увеличением давления модуль упругости не увеличивается, а либо уменьшается, либо имеет глубокий минимум в окрестности температуры перехода. Это можно интерпретировать как проявление в этой области сложного полиморфизма, включающего и образование возвратных, менее упорядоченных жидкокристаллических фаз. Не исключено, однако, что эти аномалии обусловлены неравновесными процессами затвердевания пленок и эффектами пластической деформации. Во всяком случае проблема фазовых переходов в монослоях как двумерных системах только недавно стала обсуждаться с привлечением современных физических воззрений, и нужно ожидать сдвигов в ее решении в самое ближайшее время.

Большой интерес, в частности, представляет вопрос об области размытия перехода 1 рода из жидкокристаллической в твердую фазу. Это размытие вполне может быть обусловлено отсутствием истинного дальнего порядка в двумерном слое. Это значит, что сильные флуктуации размывают позиционный порядок за пределами

некоторой области, включающей ограниченное число молекул, и область фазового перехода расширяется. Такой эффект наблюдается и в других физических системах с достаточно большим, но все-таки конечным числом составляющих элементов, например, в полимерных молекулах с конечным числом звеньев (переход клубок — глобула).

Весьма интересен также вопрос о соответствии переходов в монослоях и фазовых переходов в бислоях и мембранах, образованных теми же фосфолипидами. И хотя сопоставление усложняется наличием взаимодействия между монослоями в бислое, можно все-таки утверждать, что основной переход между жидкокристаллической и наклонной кристаллической фазами в бислойных мембранах аналогичен переходу между смектической С и твердой фазами в монослое.

**Жидкокристаллические фазы, образуемые мицеллами.** При небольших концентрациях поверхностно-активного вещества, когда взаимодействие между мицеллами еще пренебрежимо мало, цилиндрические и дисковидные мицеллы хаотически расположены и ориентированы в растворителе, т. е. образуют изотропную суспензию, и поэтому в ней, как и в суспензии сферических мицелл, отсутствует двойное лучепреломление. Таким образом, это оптически изотропная среда.

При повышении концентрации амфифила становится все более существенным взаимодействие между агрегатами молекул, поскольку число и размеры мицелл сильно возрастают. И ясно, что при определенной концентрации возникает возможность ориентационного упорядочения, но уже не отдельных молекул, а больших их агрегатов, т. е. образуется жидкокристаллическое состояние (нematicкое) на новом микроструктурном уровне.

Действительно, исключенный объем двух параллельных дисков или стержней существенно меньше исключенного объема пары случайно ориентированных дисков или стержней. Конкуренция ориентационного беспорядка мицелл и уменьшения их исключенного объема при некоторых размерах и концентрации агрегатов заканчивается в пользу более или менее упорядоченной ориентации мицелл в жидкой суспензии. Такая система, естественно, обладает оптической анизотропией, и ей присущи все электро- и магнитооптические эффекты нематика.

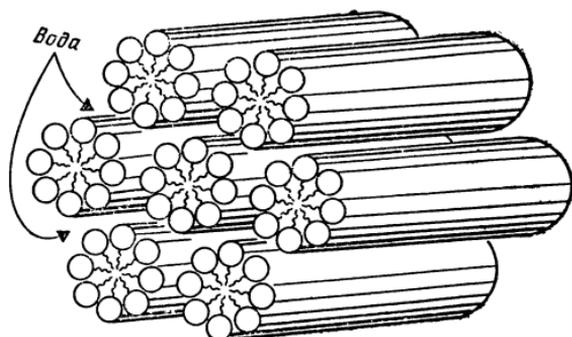


Рис. 13. Плоская гексагональная решетка в лиотропном жидком кристалле

С повышением концентрации поверхностно-активного вещества размеры агрегатов в нематической суспензии мицелл продолжают расти, и при совершенном ориентационном порядке мицелл-стержней их исключенный объем становится настолько малым, что агрегатам оказывается энергетически выгодно объединиться в бесконечно длинные цилиндры. Такие агрегаты окончательно теряют позиционную подвижность и образуют правильную пространственную гексагональную решетку, отвечающую требованию плотной упаковки (рис. 13). Замечательно, что эта плоская гексагональная решетка структурно аналогична уже обсуждавшейся колончатой дискотической фазе (см. рис. 8), причем здесь, как и в случае жидких нитей, молекулы внутри бесконечных цилиндров не обладают позиционным порядком.

На опыте обнаружены самые разные упорядоченные структуры, образованные мицеллами. В системе «децилсульфат натрия—деканол—вода» наблюдаются нематические фазы, образованные малыми дисками и стержнями, в некотором концентрационном интервале между областями существования изотропной мицеллярной фазы и гексагональной, или ламеллярной фазы. Здесь за одноосной нематической фазой стержней следует двухосная нематическая фаза, которая, возможно, состоит из стержней и дисков, а затем возникает одноосный нематик дисков, в свою очередь превращающийся в ламеллярную фазу. В подобных лиотропных системах был впервые обнаружен двухосный нематик, который в термотропных системах пока не наблюдался.

**Неводные лиотропные системы.** В определенном отношении вода — не лучший растворитель для получения лиотропных жидких кристаллов. Дело в том, что она обладает относительно высокой электропроводностью. Именно поэтому пока тормозится использование лиотропных систем в разного рода дисплеях, элементах памяти и т. п., хотя в эмульсиях и мыльных системах такие жидкие кристаллы применяются довольно широко.

Сейчас активизировались исследования лиотропных систем, в которых растворителем служат низкопроводящие вещества, например различные масла, а процентное содержание воды мало. Характерной особенностью таких растворов является наличие в них инвертированных мицелл, в которых головки молекул поверхностно-активного вещества находятся внутри молекулярных агрегатов, где может содержаться вода, а хвосты амфифильных молекул образуют поверхность мицелл. Подобные мицеллы также могут изменять свою форму и размеры при вариациях температуры и процентного содержания компонент. Соответственно меняется и жидкокристаллическое состояние суспензий.

При больших концентрациях поверхностно-активного вещества рост инвертированных мицелл не наблюдается: в этом случае оказывается, что энергетически выгодно увеличивать число небольших анизотропных агрегатов молекул. Когда таких агрегатов становится много, то, как и в случае, показанном на рис. 2, б, образуется нематическая фаза. При малых концентрациях амфифила, когда отдельные мицеллы становятся слишком большими, нематическая фаза не образуется. При содержании 10—20% воды в таких системах возникает ламеллярная фаза.

Возникает вопрос: можно ли вообще обойтись без воды при получении лиотропного жидкого кристалла?

Недавно были синтезированы молекулы с встроенным «растворителем», которые образуют лиотропную ламеллярную фазу. Здесь растворитель выделяется из неионизированной части молекулы: часть вещества превращается, например, в кислоту, которая и служит растворителем, обеспечивающим переход в жидкокристаллическое состояние.

Столь разнообразные возможности мицеллообразования и существования жидкокристаллических фаз в мно-

гокомпонентных системах привлекают внимание специалистов в области медицины и экологии. Дело в том, что в живых системах, являющихся многокомпонентными, обнаружены различные промежуточные структуры жидкокристаллического типа. Возникновение этих структур зависит от изменений в биохимическом составе, нарушении обмена с окружающей средой и других условий. В свою очередь, эти структуры оказывают самое большое влияние на жизнедеятельность организма.

Интересы охраны окружающей среды заставляют искать различные способы удаления загрязнений, в частности, с водной поверхности. Пленку нефти можно удалить, как показывают опыты, с помощью внесения компонентов, вызывающих мицеллообразование: пленка разрушается, образуются молекулярные агрегаты, которые относительно легко можно удалять.

**Полимерные жидкокристаллические системы.** Полимеры, молекулы которых имеют форму длинной жесткой нити (жесткоцепные полимеры), растворяются в специальных растворителях и при определенной концентрации образуют лиотропные жидкие кристаллы (нематики)\*. Из таких жидкокристаллических растворов вытягиваются самые прочные синтетические полиамидные волокна, которые применяются в качестве арматуры для различных изделий. Обычно волокно вытягивается из раствора через маленькие отверстия (фильтры) и быстро высушивается для удаления растворителя. Прочность этих волокон в десятки раз выше, чем у волокон с беспорядочно ориентированными молекулами, и мало уступает прочности стальной проволоки, при этом такие волокна, разумеется, намного легче проволоки и не подвержены ржавчине. Таким образом, полимерные жидкие кристаллы открывают новые технологические возможности.

Однако коммерческое использование полимерных жидких кристаллов затрудняется по следующим причинам. Пока слишком мал выбор растворителей для получения таких жидкокристаллических состояний, потому что используемые жесткие полимеры растворяются только в таких растворителях, как серная кислота. Потенци-

---

\* О таких жидких кристаллах увлекательно рассказали А. Ю. Гросберг и А. Р. Хохлов в брошюре «Физика цепных молекул». М., Знание, 1984.

альное промышленное использование термотропных полимерных жидких кристаллов также затруднено, поскольку жесткие протяженные цепные структуры имеют большое отношение длины к диаметру и, следовательно, низкую энтропию «плавления» в жидкокристаллическое состояние, что сдвигает точку перехода в область температур, где велика термическая и (или) окислительная деградация.

Химики пытались повысить энтропию фазового перехода и уменьшить его температуру, модифицируя протяженные структуры с помощью внедрения в них гибких фрагментов. Эти добавки к первоначально жестким единицам несколько ослабляют взаимодействие молекул, которое вызывает ориентационное упорядочение, и, следовательно, понижают температуру перехода в жидкокристаллическое состояние.

Следует сказать, что на практике необходимы такие термотропные полимеры, которые превращаются в нематик при температуре технологического процесса около 420 К и вместе с тем обладают превосходными механическими свойствами при дальнейшем использовании в типичных условиях. Но до сих пор понижение температуры перехода путем химических модификаций молекул приводило в целом к ухудшению механических качеств полимерных волокон.

Недавно был разработан новый подход к получению термотропных полимерных жидких кристаллов с требуемыми свойствами. Суть метода состоит в использовании бинарной смеси термотропных полимеров (полиэфиров) с низкомолекулярными жидкими кристаллами (диэфирами). Температура перехода в жидкокристаллическое состояние такой смеси снижается на 20°, если полимер по весу составляет 76%. Вязкость смеси гораздо меньше вязкости чистого полиэфира, так как низкомолекулярный жидкий кристалл заметно ослабляет взаимодействие между полимерными цепями. Поэтому смесь может механически обрабатываться при обычных для полиэфира технологических условиях.

Особенностью метода является и то, что молекулы диэфира внедряются в скелет полиэфира посредством послеоперационной (после протяжки сквозь фильеры и высушивания) твердотельной реакции, называемой трансэтерификацией. При такой реакции упорядоченная ориентация полимерных молекул сохраняется. Это

достигается ориентацией смеси в ходе протяжки при температурах больших, чем точка перехода в нематическое состояние, и последующим охлаждением ориентированной смеси. Затем смесь снова нагревают до температуры, несколько меньшей точки перехода, что позволяет химически прореагировать полиэфир и диэфир. Таким образом был получен полностью полимерный, хорошо ориентированный конечный продукт, жесткий и стабильный, пригодный для применений в высокопрочных материалах.

Успех предложенной методики не удивителен, поскольку она вполне аналогична хорошо зарекомендовавшему себя способу получения обычных твердых растворов-композитов. При подходящем подборе компонентов неоднородность композита обуславливает его замечательные механические свойства благодаря, например, прочности одной фазы и пластичности другой.

В последние годы успешно изучаются процессы полимеризации мономеров, находящихся в жидкокристаллическом состоянии. Это особенно относится к холестерикам. Дело в том, что температурная чувствительность шага холестерической спирали не всегда является достоинством. Например, такая чувствительность — недостаток, если требуется стабильность окраски в широком температурном интервале. Оказалось, что холестерическую структуру и соответственно оптические свойства некоторых мономеров в стабильной полимерной пленке можно «заморозить» быстрой полимеризацией под действием облучения. В результате полученные продукты реакции (гомополимеры и сополимеры) сохраняют свои оптические свойства более года при обычных внешних условиях и теряют цвета только после нагрева на 10—15 градусов выше температуры фазового перехода в изотропное состояние.

Потенциально это — весьма экономичный способ получения красителей, не меняющих свою окраску при освещении. Для этих же целей могут быть использованы и застеклованные полимерные жидкие кристаллы холестерического типа. При этом после ориентации полимера и его стеклования получается «замороженная» окраска, и пленка такого материала дает 50—100%-ное отражение света. Смешивая эти жидкие кристаллы с различными пигментами и красителями, можно получить широкую гамму цветов.

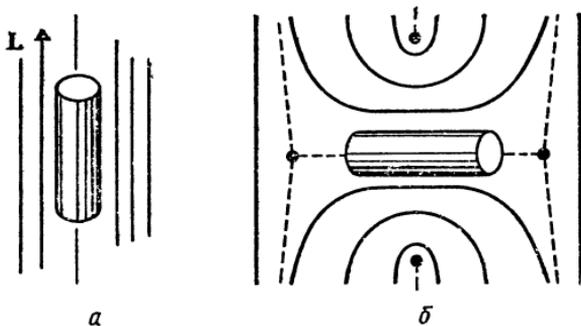


Рис. 14. Ориентация цилиндрической частицы в нематике:  
*а* — энергетически выгодная, *б* — энергетически невыгодная

**Лиотропные жидкие кристаллы с магнитными частицами.** В настоящее время не известны жидкие кристаллы, обладающие собственными ферромагнитными свойствами, т. е. спонтанной макроскопической намагниченностью. Кроме того, как правило, жидкие кристаллы являются диамагнитными веществами, поскольку входящие в их состав молекулы обычно не имеют постоянного магнитного момента. Только в последнее время появились сообщения о синтезе молекул с парамагнитными центрами, однако магнитное взаимодействие таких молекул настолько слабо, что ни о каком их магнитном упорядочении в жидкокристаллическом состоянии не может быть и речи.

Тем не менее уже давно возникла идея (Де Жен) создания намагниченного жидкого кристалла путем введения в него ферромагнитных частиц малых размеров (около 1000 Å). Макроскопическая намагниченность такой системы создается с помощью ориентации магнитных моментов частиц во внешнем магнитном поле, причем искусственно созданная однородная ориентация сохраняется достаточно длительное время. Как оказалось, на опыте намагниченное состояние наиболее просто получается в лиотропном жидком кристалле.

Магнитные свойства твердой частицы не имеют отношения к устойчивости ее ориентации в жидком кристалле. Дело в том, что основную роль в ориентации частиц относительно направления директора  $L$  в нематике играет механическая упругая энергия, связанная с ориентационными искажениями. На рис. 14 *а* показана

на ориентация крупной цилиндрической частицы в нематике с однородной ориентацией директора  $\mathbf{L}$ , причем предполагается, что на поверхности частицы молекулы прилипают к ней так, что их длинные оси параллельны поверхности. Такие граничные условия довольно типичны для контакта молекулы жидкокристаллического вещества и твердой поверхности. Таким образом, изображенная ситуация соответствует минимальной упругой энергии нематика  $F_y=0$ , так как ориентация  $\mathbf{L}$  практически не искажена в пространстве.

Тепловые флуктуации, которые могли бы изменить ориентацию частицы при температуре  $T$ , дают вклад порядка  $k_B T$  в энергию вращательного движения частицы. При поворотах частицы в окружающем ее пространстве (рис. 14 б) директор сильно искажается на расстояниях порядка размера частицы  $b$ , что приводит к увеличению упругой энергии нематика  $F_y \sim K(\Delta\mathbf{L}/b)^2 b^3$ , где  $K$  — коэффициент упругости (модуль Франка),  $\Delta\mathbf{L}/b$  — ориентационная деформация в объеме  $b^3$ ,  $|\Delta\mathbf{L}/b| \sim 1/b$ . Так как  $K \sim 10^{-11}$  Н и  $b \sim 100$  нм, то  $F_y \sim K b \sim 10^{-18}$  Дж. А поскольку величина  $k_B T \simeq 4 \cdot 10^{-22}$  Дж при комнатной температуре, то энергия  $F_y$  много больше, чем  $k_B T$ , и тепловые флуктуации не могут изменить ориентацию оси частицы относительно направления директора  $\mathbf{L}$ . Если магнитный момент частицы  $\mathbf{m}$  жестко ориентирован в ней, например, вдоль длинной оси, то, следовательно, и ориентация  $\mathbf{m}$  не может быть изменена тепловыми флуктуациями.

Таким образом, становится существенным вопрос: насколько жестко ориентирован момент  $\mathbf{m}$  в частице и какую роль играет магнитное взаимодействие частиц в жидкокристаллической среде? Малые частицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , аэрозолей  $\text{Ni}$  и  $\gamma$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со средними размерами 100 Å представляют собой однодоменные ферромагнитные области, причем эти частицы ведут себя, как молекулы парамагнитного газа.

Исследование аэрозолей  $\gamma$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со средними размерами частиц до 16 Å показало, что наименьшие размеры ферромагнитной области — домена — находятся в интервале от 30 до 40 Å. Установлено, что у частиц  $\gamma$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можно в широких пределах изменять форму, размеры и магнитные свойства. Недавно проведены первые измерения магнитных моментов отдельных металлических кластеров, содержащих от 4 до 15 атомов же-

леза. Оказалось, что магнитный момент увеличивается пропорционально числу атомов в кластере. Магнитный момент  $m$  анизотропного кластера ориентирован вдоль выделенного направления конечное время — время жизни магнитного состояния, которое должно быстро возрасти с увеличением числа атомов. При малом числе атомов направление магнитного момента быстро изменяется, т. е. время жизни магнитного состояния кластера в этом случае мало.

Если бы между частицами существовало только взаимодействие их магнитных моментов, то они в конце концов слипались бы, образуя, например, цепочки магнитных стрелок и т. п., что иногда и происходит. Но между частицами могут действовать силы и иной природы, например ван-дер-ваальсовы силы притяжения, электростатические силы отталкивания (при наличии зарядов на поверхностях частиц), взаимодействие постоянных электрических дипольных моментов. Определенную роль играет наличие электрических двойных слоев на поверхности частиц, помещенных в электролит. Можно приготовить некоагулирующие системы, например водный коллоид сферических частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для этого необходимо, чтобы на поверхности частиц имелись прослойки — оболочки, которые при соприкосновении отталкивали бы друг друга, как отталкиваются одноименные заряды. По-видимому, это имеет место и в случае, когда магнитные частицы находятся в лиотропном жидком кристалле, который представляет собой систему дискообразных мицелл, образуемых поверхностно-активным веществом в воде, причем размеры частиц и мицелл сопоставимы (около 100 Å).

Вообще представляет интерес ситуация, когда ферромагнитные частицы и молекулы (или молекулярные агрегаты) жидкого кристалла сравнимы по размерам и обладают разнообразными анизотропными свойствами. Например, можно представить себе комбинации анизотропных свойств частиц, показанные на рис. 15, где  $s$  — стерический дипольный момент, характеризующий анизотропию формы,  $p$  — электрический дипольный момент. В отсутствие внешних воздействий такие частицы, находящиеся в жидком кристалле с некоторой концентрацией  $C$ , не создают какого-либо дипольного упорядочения, так как тепловые флуктуации делают все направления векторов  $m$ ,  $p$  и  $s$  равновероятными. Таким об-

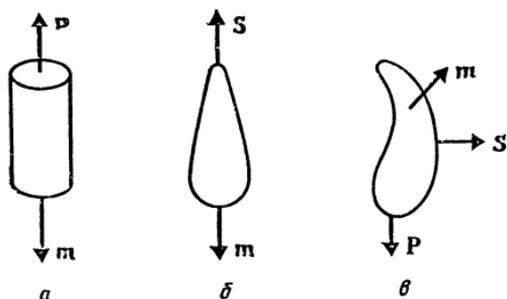


Рис. 15. Анизотропные ферромагнитные частицы:  
*а* — частица имеет электрический диполь, *б* — частица имеет стерический диполь, *в* — частица имеет и электрический и стерический диполи

разом, в среднем в любой точке и в любой момент времени такие дипольные моменты равны нулю.

Анизотропные частицы, сравнимые по размерам с молекулярными агрегатами, могут менять свою ориентацию в пространстве на противоположную, не нарушая нематического порядка в среде. Однако имеет смысл рассмотреть средние значения других физических величин в такой системе. Например, если мы будем наблюдать за конкретной анизотропной частицей в течение времени  $\tau$  — времени жизни ее магнитного состояния, то направление ее магнитного момента по отношению к ее выделенным осям в этот период не изменится. Такими выделенными осями могут служить как электрический, так и стерический дипольный моменты. Таким образом, за время  $\tau$  проекции магнитного момента  $\mathbf{m}$  на направления  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{s}$ , т. е. величины  $m_p$  и  $m_s$ , в среднем останутся неизменными.

Конечно, если систему частиц предоставить самой себе на время, большее времени жизни магнитного состояния, то в ней окажется поровну частиц, у которых магнитный момент ориентирован, например, по направлениям  $\mathbf{s}$  и  $-\mathbf{s}$ , поскольку эти направления равноправны для магнитного момента  $\mathbf{m}$ . В этом случае средние значения проекций  $m_p$  и  $m_s$  также окажутся равными нулю.

Создать описанные макроскопические состояния с конечными значениями проекций магнитного момента  $m_p$  и  $m_s$  на достаточно длительное время (но не больше, чем  $\tau$ ) можно подходящей комбинацией внешних воздействий. Например, частицы можно разделить на две группы (по знаку проекций  $m_p$  и  $m_s$ ) с помощью однородного электрического и неоднородного магнитного по-

лей, приблизительно параллельных в пространстве. При этом достаточно сильное электрическое поле  $E$  ориентирует электрические диполи  $p$  по одному направлению благодаря действию вращательного момента сил  $[pE]$ , но не перемещает их в пространстве, а неоднородное магнитное поле  $H$ , создающее слабый вращательный момент  $[mH]$ , не может переориентировать частицы, но втягивает магнитные моменты  $m$ , параллельные вектору  $H$ , в область более сильного поля и выталкивает из этой области противоположно направленные моменты  $m$ .

Примером отбора магнитных кластеров в живой природе могут служить намагниченные бактерии анизотропной формы, из которых в районах Земли с сильными магнитными аномалиями выживают только бактерии с подходящей ориентацией магнитного момента (Блейкмор).

Состояния системы, в каждой точке которой длительное (но ограниченное) время существуют ненулевые средние значения проекций магнитного момента частиц  $m_p$  и  $m_s$ , являются квазиравновесными, т. е. в течение времени жизни магнитного состояния система ведет себя почти так же, как и при полном равновесии. Внешнее электрическое поле  $E$  создает в такой среде макроскопическую намагниченность  $M$ : оно выстраивает электрические диполи  $p$  по одному направлению, а следовательно, упорядочивает и направления магнитных моментов. Точно так же внешнее магнитное поле  $H$  индуцирует макроскопическую поляризацию среды  $P$  (рис. 16а).

Другое явление должно наблюдаться в системе, частицы которой имеют сферические диполи  $s$ , т. е. анизотропию формы, и конечное среднее значение проекции магнитного момента на направление диполя  $s—m_s$ . В этом случае внешнее магнитное поле вызывает своеобразную ориентационную деформацию оптической оси  $L$  в пространстве (рис. 16б). Вследствие того что здесь магнитные моменты частиц вынуждены ориентироваться по направлению магнитного поля  $H$ , анизотропия формы частиц заставляет их, а также молекулы жидкого кристалла выстраиваться веерообразно, как показано на рисунке, что и приводит к изгибу оптической оси в пространстве.

Подчеркнем еще раз, что все описанные выше эф-

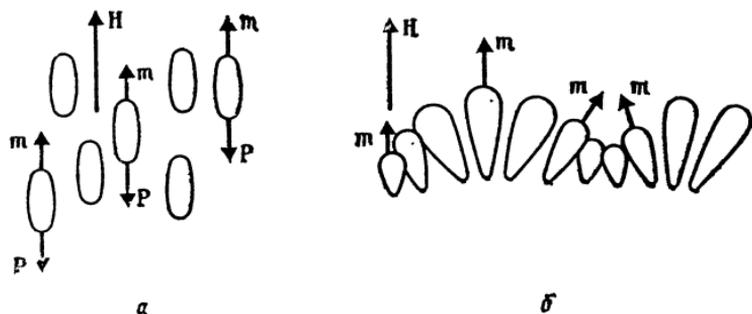


Рис. 16. Магнитоэлектрический и магнитомеханический эффекты: а — возникновение макроскопической электрической поляризации, б — возникновение ориентационной деформации под действием магнитного поля

факты должны наблюдаться в среде, которая не обладает спонтанной намагниченностью, т. е. не является ферромагнитной.

Подобные явления представляют интерес при рассмотрении таких сложных систем, как лиотропные жидкие кристаллы, входящие в состав биомембран. При наличии в них ферромагнитных частиц (крупных или малых) воздействие магнитного поля (порядка  $10^3$  А/м) на биомембрану может иметь несколько следствий: макроструктурные искажения (см. рис. 16б), изменение электрического состояния мембраны (см. рис. 16а) и т. д. С другой стороны, изменение мембранного электрического потенциала и механические деформации могут индуцировать макроскопическую намагниченность, которая, взаимодействуя с внешним магнитным полем, либо препятствует, либо способствует распространению по мембране электрических и механических возмущений. Все это в совокупности, безусловно, должно влиять на функционирование мембран в живых организмах. В настоящее время доказано существование малых магнитных частиц в ряде живых организмов, например у птиц, и влияние магнитного поля Земли на такие организмы.

**Пьезоэлектрические полимеры — жидкие кристаллы.** В последние годы широко обсуждается проблема получения сегнетоэлектрических полимеров. При этом в качестве примера приводится поливинилиденфторид. Ниже

отдельно будет обсуждаться полимерный смектик, который, возможно, устроен примерно так же, как и низкомолекулярный жидкий кристалл.

Однако окончательного вывода о структуре этих материалов пока сделать нельзя. На самом деле полимеры вряд ли являются сегнетоэлектриками в обычном смысле этого слова. Во всяком случае в них отсутствует спонтанная макроскопическая поляризация, хотя их отдельные микрообласти поляризованы. Обычно макрополяризация таких полимеров осуществляется в два этапа: 1 — растяжение полимерной пленки вдоль некоторого направления и 2 — воздействие сильного электрического поля по направлению нормали к поверхности пленки.

Общепринято считать, что в сегнетоэлектрических полимерах имеются истинно кристаллические области (твердые зерна), которые хаотически распределены в аморфной полимерной матрице. Эти зерна размером в сотни и тысячи ангстрем в определенном температурном интервале спонтанно поляризуются благодаря обычным механизмам сегнетоэлектрического упорядочения.

Более того, в некоторых экспериментах в полимеры специально добавлялась пудра настоящего сегнетоэлектрика, например  $\text{PbTiO}_3$ , чтобы улучшить поляризационные свойства системы. В отсутствие внешних воздействий подобные мелкие зерна разориентированы друг относительно друга, так же как связанные с ними векторы спонтанной поляризации, в результате чего суммарная поляризация равна нулю. Диполь-дипольное взаимодействие отдельных зерен, по-видимому, не слишком существенно в очень вязкой полимерной матрице.

Возникает вопрос: не создается ли при механической деформации полимерной пленки определенная ориентационная анизотропия в распределении кристаллических осей зерен? Скорее всего, это именно так, судя по некоторым данным. Тогда, естественно, закономерен и вопрос: не лучше ли будут ориентированы твердые анизотропные зерна в полимерном жидком кристалле, который хотя и является аморфным, обладает спонтанной ориентационной анизотропией?

Расчеты показывают, что роль жидкокристаллического порядка в полимере с диспергированными в нем поляризованными зернами весьма велика, если речь идет о получении макрополяризованного состояния системы.

В отличие от поливинилиденфторида, где механически создается неравновесная анизотропия ориентации макромолекул, в нематическом полимере указанная анизотропия — равновесное свойство.

Для ориентации кристаллических зерен в полимерном нематике существенны два обстоятельства. Во-первых, как и в случае ферромагнитных частиц, немаловажную роль играет анизотропия формы (см. рис. 14). Если характерный размер зерна  $b$  достаточно велик ( $b \sim 10^2 - 10^3$  Å), то проигрыш в упругой энергии  $F_y \sim \sim K b$  не позволяет зернам случайно изменить свою ориентацию в полимере. Но более существенна вторая причина сохранения наиболее выгодной ориентации зерен — взаимодействие поляризации зерна с индуцированной поляризацией в окружающем его нематике.

Вокруг зерна с радиусом  $b$  и поляризацией  $P$  в окружающей среде возникает электрическое поле  $E$ , быстро убывающее с расстоянием  $r$  от центра зерна:  $E \sim \sim (b/r)^3 P$ . Это электрическое поле поляризует среду, которая приобретает определенную электрическую энергию  $F_э$ , зависящую от диэлектрической проницаемости среды. Если зерно окружает нематик, диэлектрические свойства которого анизотропны, то энергия нематика  $F_э$  определяется как

$$F_э = - \frac{\epsilon_a}{2} \int \mathbf{L}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot dV,$$

где диэлектрическая анизотропия нематика  $\epsilon_a$  равна разности значений диэлектрической проницаемости, получающихся при измерении проницаемости вдоль и поперек оси  $L$ . Типичное значение диэлектрической проницаемости нематика есть  $10^{-11}$  Ф/м.

Вследствие быстрого убывания поля в нематике основной запас энергии  $F_э$  сосредоточен недалеко от поверхности зерна на расстояниях  $r \sim b$ , т. е. в объеме  $V \sim b^3$ . Поэтому если оптическая ось и электрическое поле примерно параллельны в этом объеме, то электрическая энергия нематика составляет величину порядка  $F_э \sim -\epsilon_a b^3 P^2$ , а если направления  $L$  и  $E$  взаимно перпендикулярны, она равна нулю. При положительной диэлектрической анизотропии энергетически выгоднее параллельная ориентация оптической оси и электрического поля. При типичных значениях  $\epsilon_a \simeq 10^{-11}$  Ф/м,  $b \simeq \simeq 10^{14}$  нм и  $P \simeq 0,1$  К/м<sup>2</sup> разница электрических энергий в двух состояниях оказывается много больше, чем

соответствующая разнице упругих энергий  $Kb$ . Следовательно, ориентация сегнетоэлектрических зерен определяется не анизотропией формы, а их спонтанной поляризацией. Таким образом, для системы в целом выгодно иметь коллинеарную ориентацию оси  $\mathbf{L}$  и поляризации диспергированных зерен  $\mathbf{P}$ , хотя в среднем макроскопическая поляризация среды равна нулю, поскольку в нематике направления  $\mathbf{L}$  и  $-\mathbf{L}$  физически эквивалентны.

Если на рассматриваемую дисперсную систему наложить внешнее электрическое поле  $\mathbf{E}_0$ , то система будет поляризоваться благодаря как изменению поляризации в неподвижных зернах, так и поворотам зерен при неизменной поляризации отдельного зерна. В случае малых зерен изменение их поляризации весьма затруднено и более вероятен процесс поворота зерна как целого. Повороты зерна под действием момента сил  $[\mathbf{pE}_0]$  индуцируют в окружающем полимере сдвиговые напряжения  $\sigma$ , пропорциональные поляризации зерна и электрическому полю, и соответствующие деформации  $\gamma$ . Если период изменения поля меньше, чем характерное время релаксации  $\tau \sim 10^2$  с, то полимер ведет себя как упругое тело, а при меньшей частоте воздействия — как вязкоупругая среда, имеющая как модуль сдвига  $\mu$ , так и вязкость  $\nu$ .

В постоянном внешнем поле  $\mathbf{E}_0$  для полного поворота вектора  $\mathbf{P}$  к направлению поля требуется время релаксации  $\tau_2$ , которое тем больше, чем больше вязкость и чем меньше поляризация зерен  $\mathbf{P}$  и поле  $\mathbf{E}_0$ . Вообще время релаксации можно оценить как отношение вязкости, тормозящей какой-либо процесс в среде, к изменению энергии единицы объема среды в ходе релаксационного процесса. В данном случае величина  $\mathbf{PE}_0$  и есть такое изменение энергии. Время релаксации  $\tau_2$  равно примерно  $10^7$  с, если  $\mathbf{P} \approx 0,1$  К/м<sup>2</sup>,  $\mathbf{E}_0 \approx 10^8$  В/м и  $\nu \approx 10^{14}$  с · Н/м<sup>2</sup>.

В неупорядоченном полимере повороты зерен под действием поля  $\mathbf{E}_0$  в течение времени  $\tau_1$  индуцируют деформацию  $\gamma \approx \sigma/\mu$ , которая после выключения поля исчезает также за время  $\tau_1$ . В жидкокристаллическом полимере существенно взаимодействие поляризации зерна  $\mathbf{P}$  с окружающим нематиком, которое вызывает изменение ориентации оси  $\mathbf{L}$  (вслед за изменением направления  $\mathbf{P}$ ) за характерное время  $\tau_3 \sim \nu(\epsilon_a P^2)^{-1}$ . В этом со-

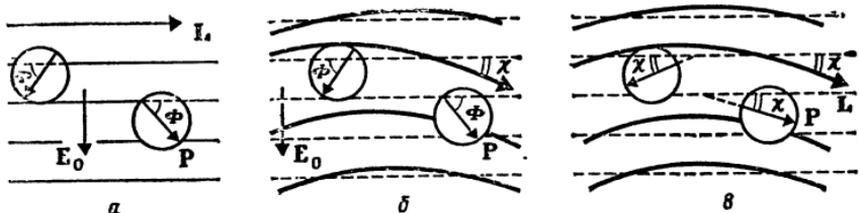


Рис. 17. Стадии процесса получения макрополяризации в дисперсной жидкокристаллической системе (а, б, в)

отношении величина  $\varepsilon_a P^2$  представляет собой изменение электрической энергии  $F_3$  в единице объема нематика, поляризующегося под действием зерна, за то время, пока сближаются направления оптической оси и поляризации зерна.

Существует еще одно время релаксации,  $\tau_4$ , в течение которого в нематике отклонение оси  $L$  от исходного направления, вызванное любыми причинами, уменьшается до нуля после ликвидации этих причин. Этот процесс релаксации вызван упругими ориентационными силами, и поэтому  $\tau_4 \sim \nu b^2 / K$ , где величина  $K/b^2$  представляет собой изменение упругой энергии  $F_y$  в единице объема нематика. За время  $\tau_4$  нематик, предоставленный самому себе, восстанавливает свою исходную однородную ориентацию. При типичных значениях параметров полимерного нематика и зерна легко получаются оценки времен  $\tau_3$  и  $\tau_4$ :  $\tau_3 \sim 10^6$  с и  $\tau_4 \sim 10^{10}$  с.

Процесс поляризации рассматриваемой системы, по видимому, происходит следующим образом (рис. 17). Сначала за время  $\tau_1$  зерна под действием момента сил  $[PE_0]$  поворачиваются на некоторый угол  $\phi$  (рис. 17а) и создают в полимере деформацию  $\gamma$ , пропорциональную этому углу поворота,  $\gamma \sim \phi$ . При этом за время действия поля  $t$ , много меньшее, чем время полного поворота  $\tau_2$ , зерна почти не изменяют приобретенную ориентацию. Но ось  $L$  подстраивается к направлению поляризации  $P$ , поворачиваясь за время  $t$  на угол  $\chi \approx \phi t / \tau_3$ , если время  $t$  много меньше времени релаксации  $\tau_3$ . В сущности, угол  $\chi$  есть малая доля угла  $\phi$ , на который повернулась бы ось  $L$ , подстраиваясь к направлению  $P$ , за все время  $t$ , равное времени релаксации  $\tau_3$  (рис. 17б).

После выключения поля ориентация зерен релаксирует за время  $\tau_1$  к положению локального равновесия

с осью  $L$ , т. е. остается развернутой на угол  $\chi$  (рис. 17в). При этом остающаяся макроскопическая поляризация, отнесенная к единице объема, имеет порядок величины  $\frac{V_0}{V} P \chi$ , где  $V_0/V$  — объемная доля кристаллических зерен в системе.

Время релаксации этой остаточной поляризации определяется тем, насколько быстро упругие силы уничтожают имеющуюся неоднородность ориентации оптической оси (см. рис. 17в), и составляет величину  $\tau_4$ . В течение такого длительного времени дисперсная полимерная система ведет себя как сегнетоэлектрик с поляризацией  $P$ , обладающий всеми характерными для него пьезо- и пироэлектрическими свойствами.

Можно полагать, что диэлектрическую анизотропию порядка  $10^{-11}$  Ф/м в пленке половинилиденфторида индуцирует механическая деформация. В нематическом полимере диэлектрическая анизотропия существует независимо от внешних воздействий. Она присуща практически любому нематик, но величина ее сил:ю зависит от вещества. В некоторых нематиках  $\epsilon_a$  очень мала. Оценки, сделанные выше, показывают, что остаточная поляризация тем больше, чем больше диэлектрическая анизотропия. Поэтому в практических целях следует подбирать полимерный нематик с заметной диэлектрической анизотропией.

Неравновесная остаточная поляризация рассмотренной дисперсной системы очень сильно зависит от поляризации зерен  $P$ , возмущающей окружающий нематик. Отнесенная к единице объема, она имеет смысл эффективной восприимчивости системы при малой длительности воздействия поля  $t$ . При большой длительности поляризующего воздействия, равной времени полного поворота зерна в поле  $E_0$ , т. е. при  $t \simeq \tau_2$ , величины  $\gamma$ ,  $\phi$  и  $\chi$  достигают значений порядка единицы, а остаточная поляризация —  $V_0 P/V$ .

Подобные дисперсные системы могут иметь разнообразные поляризационные свойства в зависимости от параметров полярных зерен и жидкокристаллической матрицы, а также от величины и длительности внешних воздействий. Это, в свою очередь, делает пьезоэлектрические полимеры перспективными в плане их практического использования. В настоящее время полимерные пьезоэлектрики с успехом применяются в качестве эк-

ранов-детекторов, чувствительных к падающим на них ультразвуковым волнам. С помощью таких детекторов получают фактически картину ультразвукового поля, что необходимо для многих приложений — от ультразвукового просвечивания в медицине до подводной ультразвуковой локации. Такие же полимерные пленки, как пироэлектрики, используются в качестве чувствительных детекторов инфракрасного излучения.

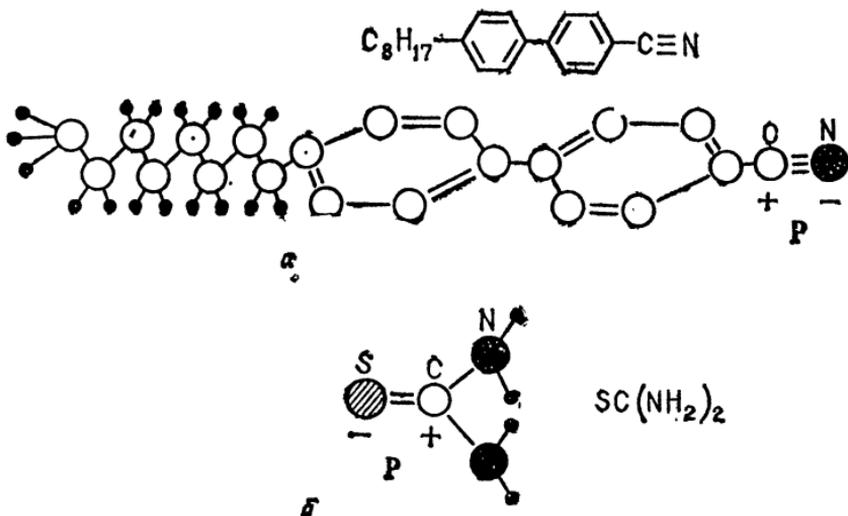
#### 4. ПОЛЯРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

**Молекулярные диполи и возможность их упорядочения.** До сего момента мы как будто «забывали» о том, что молекулы жидкого кристалла, как и всякие другие, могут иметь электрический дипольный момент  $\mu$ , равный  $qd$ , где  $d$  — расстояние между центрами сосредоточения положительного и отрицательного заряда величиной  $\pm q$ . Так, например, в молекуле типичного жидкого кристалла п-октил-п'-цианбифенила (рис. 18а) довольно значительный дипольный момент задается полярной нитрильной группой  $—C—N$ , причем избыточный отрицательный заряд сосредоточен на атоме азота, а положительный — углерода.

Если в молекуле имеются электрические диполи, то есть и электростатическое взаимодействие между ними (молекулами). Диполь-дипольное взаимодействие обычно пропорционально фактору  $p^2/V_m$ , где  $V_m$  — молекулярный объем. Оно стремится установить молекулярные диполи параллельно друг другу, однако тепловое движение, а также межмолекулярные взаимодействия других типов (например, так называемые стерические факторы, обусловленные протяженной жесткой конструкцией молекулы) препятствуют этому.

Объем органических молекул обычно довольно велик, что снижает роль диполь-дипольных взаимодействий. Поэтому среди молекулярных кристаллов очень трудно найти вещества, обладающие спонтанной поляризацией, т. е. ненулевым суммарным дипольным моментом единицы объема. Примером такого вещества могут служить полярные кристаллы тиомочевины со сравнительно небольшими (малые  $V_m$ ) сильно полярными (большие  $p$ ) молекулами (рис. 18б).

Упомянутый выше п-октил-п'-цианобифенил не обла-



**Рис. 18.** Строение молекул  
**a** — п-октил-п'-цианобифенила, **b** — тиомочевины

дает спонтанной поляризацией ни в твердой кристаллической фазе, ни в одном из его жидкокристаллических состояний (нематическом и смектическом А), так как, во-первых, довольно велик объем молекул, а, во-вторых, их дипольные моменты компенсируются. В твердой фазе такой компенсации способствует елочкообразная упаковка молекул, при которой соседние диполи ориентированы в противоположных направлениях, а в жидкокристаллических фазах — быстрое свободное вращение молекул как вокруг длинных, так и вокруг коротких осей.

Чтобы получить жидкокристаллическую фазу со спонтанной поляризацией за счет взаимодействия статических молекулярных диполей, нужно увеличивать значение  $p$  и уменьшать объем молекул. Первое сделать довольно трудно из-за ограничений квантовохимического характера, а второе приводит к утрате жидкокристаллического состояния. Отсюда, казалось бы, следует вывод о невозможности или, скажем более осторожно, принципиальной трудности получения полярных жидких кристаллов, обладающих пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами.

К счастью, существует другой путь создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков, предложенный в

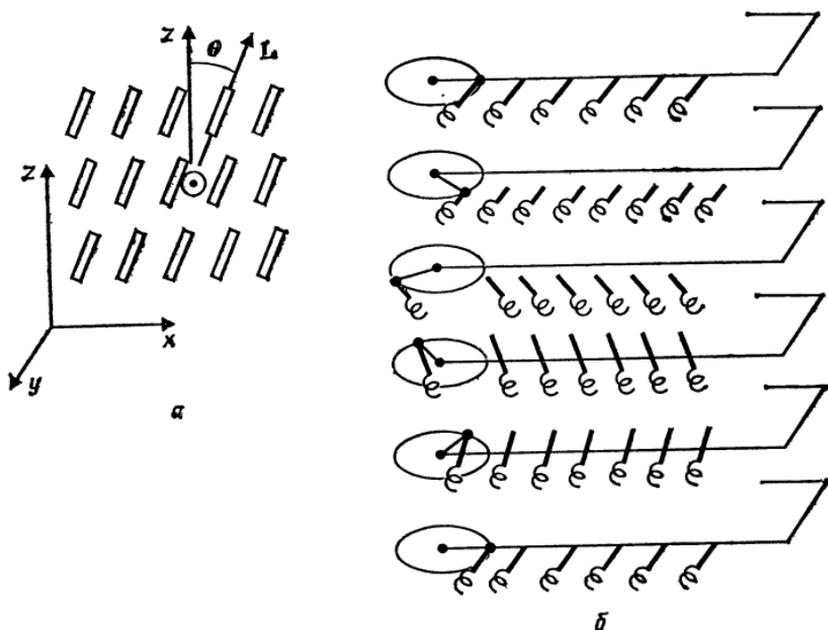


Рис. 19. Структура смектиков С:  
*а* — зеркально-симметричный смектик С, *б* — закрученная смектическая С фаза, состоящая из оптически активных молекул

1975 г. Мейером. Идея подхода состоит в том, чтобы получать выделенное (полярное) направление в жидком кристалле за счет других, не диполь-дипольных взаимодействий. Ориентация же молекулярных диполей вдоль полярного направления оказывается побочным, вторичным явлением, происходящим просто потому, что дипольный момент жестко связан с молекулярным остовом. Мы попытаемся рассмотреть этот механизм сегнетоэлектричества жидких кристаллов.

**Жидкокристаллические сегнетоэлектрики. Симметрия.** Полярная структура получается только в смектической фазе, образованной хиральными молекулами при условии, что молекулы в монослоях наклонены под некоторым углом по отношению к кристаллической оси. Такой жидкий кристалл называется смектиком С. Рассмотрим элементы симметрии обычной смектической фазы С (рис. 19), образованной зеркально-симметричными (нехиральными) молекулами, длинные оси которых (вектор  $L$ ) отклонены на угол  $\Theta$  от нормали к смектическим слоям, т. е. от кристаллической оси  $z$ . В этом слу-

чае мы имеем двойную поворотную ось, лежащую в плоскости смектического слоя и перпендикулярную длинным молекулярным осям. Кроме того, имеется зеркальная плоскость, перпендикулярная поворотной оси, и центр симметрии. Таким образом, зеркально-симметричной смектической фазе  $S$  отвечает точечная группа симметрии  $C_{2h}$ .

Заметим, что образование смектической фазы  $S$  обусловлено особым строением гибких концевых хвостов молекул и в первом приближении не зависит от деталей расположения молекулярных диполей, а также и от наличия асимметричных атомов углерода, задающих хиральную форму молекулы. Если молекулы хиральны, симметрия рассматриваемой смектической фазы понижается до  $C_2$ , так как зеркальная плоскость и центр симметрии исчезают. В результате в плоскости смектического слоя появляется полярная ось, перпендикулярная плоскости наклона молекул. Именно вдоль этой полярной оси и возникает спонтанная поляризация, если хиральные молекулы обладают электрическим дипольным моментом, перпендикулярным длинной молекулярной оси.

Этого, однако, недостаточно для того, чтобы спонтанная поляризация макроскопического образца, состоящего из многих смектических слоев, была отлична от нуля. Дело в том, что и в фазе  $S$  хиральность молекул вызывает образование винтовой сверхструктуры. Как и в случае холестерической фазы, направления директора в соседних смектических слоях образуют между собой некоторый угол, так что при переходе от первого монослоя к последующим (вдоль оси  $z$  на рис. 19а) директор поворачивается. В результате возникает винтовая структура с шагом  $h$  (рис. 19б), в которой директор  $L$  прецессирует вокруг оси  $z$  и соответственно поворачиваются полярная ось  $S_2$  и вектор спонтанной поляризации  $P_s$ .

Таким образом, чтобы получить ненулевое среднее по образцу значение спонтанной поляризации, нужно как-то деформировать винтовую структуру, а лучше вообще раскрутить спираль с помощью внешнего воздействия.

**Молекулярный механизм сегнетоэлектрического упорядочения.** Поскольку в исследованных на сегодняшний день жидкокристаллических сегнетоэлектриках спонтанная поляризация действительно направлена вдоль смек-

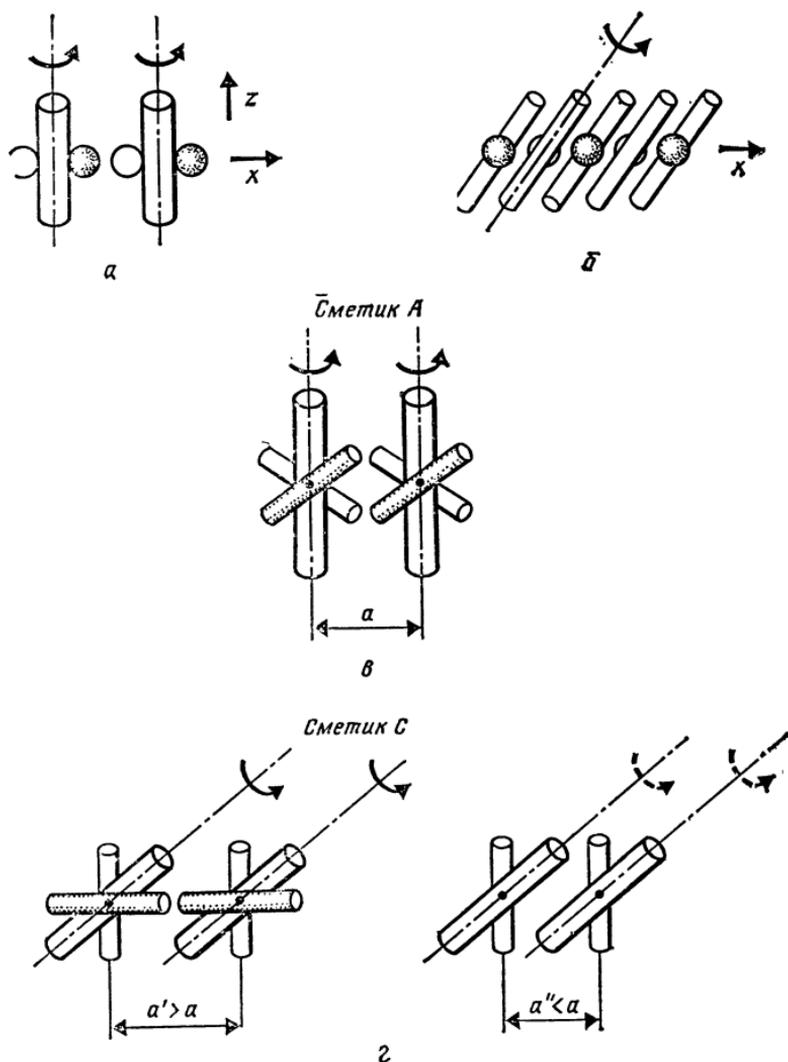


Рис. 20. Упаковка стерических диполей в смектиках: в смектической А (а, б, в) и смектической С (г) фазах

тического слоя, а поперечный дипольный момент жестко связан с молекулярным скелетом, полезно рассмотреть какой-то механизм упорядочения коротких молекулярных осей в хиральной смектической фазе С, ответственный за ориентацию диполей.

Такой механизм недавно исследован Осиповым, и ниже мы постараемся его наглядно истолковать.

Как уже говорилось, в жидкокристаллической фазе

молекулы относительно свободно вращаются вокруг своих осей. Ограничимся для простоты рассмотрением их вращения вокруг длинной оси и поищем причину, по которой это вращение может оказаться асимметрично заторможенным. Если причина будет найдена, то дальше все просто: в результате усреднения окажется, что молекулярный диполь ориентирован вдоль полярной оси более длительное время, чем по другим направлениям, что и дает отличный от нуля вклад в спонтанную поляризацию.

Здесь вновь оказывается полезным понятие стерического диполя  $s$ , который по аналогии с электрическим диполем описывает неоднородность расположения молекулярной массы, другими словами — асимметрию формы молекулы (см. рис. 15б).

Рассмотрим стерический диполь в виде стержня с прикрепленным к нему шаром и посмотрим, как молекула такой формы вращалась бы в смектической А и смектической С фазах. Из рис. 20 видно, что при наклоне длинных осей молекул принцип плотной упаковки хорошо выполняется только при ориентации шаров в направлениях вверх и вниз от плоскости рисунка. В результате шар (стерический диполь) дольше существует в направлении оси  $C_2$ . В смектической фазе А такой селекции по направлениям не происходит. Хотя в зеркально-симметричной смектической фазе С существует механизм затормаживания молекулярного вращения, такой смектик С не имеет спонтанной поляризации, так как наличие у молекул стерического диполя не является достаточным условием для ее появления.

Придадим теперь молекуле свойство хиральности. На рис. 20 в, г показана молекулярная модель в форме стержня со скошенной планкой. При наклоне таких стержней принцип плотной упаковки выполняется только в том случае, когда все планки находятся по одну сторону от плоскости рисунка (см. рис. 20г). Именно этому направлению ( $+y$ ) и соответствует полярная ось.

В реальных молекулах никаких планок, разумеется, нет, однако есть анизотропия формы, т. е. стерический диполь, и зеркальная асимметрия. Поэтому полярная ось возникает по тому же механизму, который иллюстрируется рис. 20г. Фактически появлению полярной оси соответствует новый вид упорядочения — упорядо-

чение короткой молекулярной оси (длинные оси упорядочены *a priori* за счет других взаимодействий).

Разумеется, для получения большой величины спонтанной поляризации, важной для практических приложений, молекула должна иметь еще и большой поперечный электрический диполь, причем жестко связанный с короткой молекулярной осью, испытывающей упорядочение. Очень часто внутримолекулярные вращения нарушают эту связь, и тогда величина  $P_s$  уменьшается. Чтобы этого не произошло, электрический диполь должен находиться в хиральном фрагменте молекулы.

Для малых углов отклонения  $\Theta$  длинных молекулярных осей от нормали к смектическим слоям параметр упорядочения коротких осей и величина спонтанной поляризации оказываются пропорциональными  $\Theta$ . В точке перехода в смектическую фазу А спонтанная поляризация исчезает (аналог точки Кюри). Величина  $P_s$  сравнительно невелика: при расчете на одну молекулу она окажется порядка 0,01—0,1 р, т. е. в исследованных до сих пор веществах молекулярное вращение весьма слабо заторможено и параметр упорядочения коротких молекулярных осей невелик.

**Сегнетоэлектрические смеси.** Итак, симметрия жидкокристаллического сегнетоэлектрика накладывает определенные ограничения на молекулярную структуру. Молекула должна иметь достаточно длинные хвосты, чтобы образовать смектическую фазу С, обладать стерическим диполем и быть зеркально-асимметричной, и, наконец, иметь поперечный электрический диполь, жестко связанный с хиральным фрагментом молекулы. Очень трудно синтезировать молекулу, обладающую всеми этими особенностями, и в связи с этим возникает вопрос: нельзя ли подобрать такую жидкокристаллическую смесь, разные компоненты которой хорошо удовлетворяли бы некоторым, а смесь в целом — всем перечисленным условиям?

Это оказывается возможным в строго определенном случае. Можно взять за основу нехиральные и бездипольные молекулы, образующие обычную смектическую фазу С в достаточно широком температурном интервале. Это вещество будет служить растворителем для хиральных молекул-примесей, несущих электрический диполь в хиральном фрагменте или вблизи него. Такие молекулы-примеси, встраиваясь в растворитель-матрицу,

индуцируют в ней полярную ось и спонтанную поляризацию. Величина  $P_s$  будет пропорциональна концентрации примеси. На этом пути удалось создать сегнетоэлектрические жидкие кристаллы с широким температурным интервалом (скажем, от 0 до 50 градусов) и высокой спонтанной поляризацией ( $P_s \simeq 2 \cdot 10^{-4}$  К/м<sup>2</sup>).

Заметим, что попытки использовать другие комбинации свойств матрицы и примеси не приводят к успеху. Скажем, если электрический диполь находится в молекуле матрицы, а хиральный центр — в молекуле примеси, спонтанная поляризация получается очень малой, поскольку жесткой связи между этими молекулярными фрагментами нет и их движения некоррелированы.

Особый интерес представляют смеси правых и левых зеркально-асимметричных компонент. Если мы имеем дело со смесью правого и левого оптически активных изомеров одного и того же химического соединения, то при их одинаковых концентрациях полярное состояние исчезает вместе со спиральностью структуры, и мы получаем обычный смектик С. Если же взять правую и левую формы двух разных молекул, то получатся две компенсационные точки. При одной концентрации, скажем, «правого» вещества становится равным нулю волновой вектор  $q = 2\pi/h$  винтовой структуры, т. е. винт раскручивается (шаг  $h \rightarrow \infty$ ), а при другой концентрации исчезает спонтанная поляризация. При  $q = 0$  величина  $P_s$  имеет конечное значение, и таким образом, эта жидкокристаллическая смесь является полностью однородным сегнетоэлектриком с макроскопическим значением спонтанной поляризации, т. е. мы получаем аналог обычного твердого сегнетоэлектрика.

**Особые свойства жидкокристаллических сегнетоэлектриков.** С практической точки зрения наибольший интерес вызывают электрооптические свойства полярных жидких кристаллов. Если в неполярных фазах энергия взаимодействия внешнего поля со средой  $F_3$  пропорциональна величине  $\epsilon_a E^2$ , где  $\epsilon_a$  — анизотропия диэлектрической проницаемости среды, то в данном случае взаимодействие пропорционально полю, и следовательно, при малых полях такое взаимодействие гораздо эффективнее, чем для традиционных фаз.

Линейный электрооптический эффект на практике используется в случаях, когда винтовая закрученность сегнетоэлектрического смектика каким-то способом уст-

ранена. Сделать сегнетоэлектрический смектик однородным, т. е. устранить сверхструктуру, можно с помощью воздействия твердых подложек на тонкий слой жидкого кристалла. Однако возможности этого метода ограничены, поскольку он годится только для довольно тонких слоев (в несколько микрон). Более предпочтительно использовать сегнетоэлектрические смеси правых и левых компонент с компенсацией винтовой структуры. В таких смесях удастся менять на обратное направление поляризации и связанное с ним направление директора простым переключением полярности внешнего напряжения с амплитудой в несколько вольт.

Полярная структура жидкокристаллических сегнетоэлектриков позволяет наблюдать в них важный нелинейно-оптический эффект — генерацию второй гармоники света. В эксперименте слой жидкого кристалла освещают коротким мощным импульсом лазера, например, с длиной волны  $\lambda_1 = 1,06$  мкм. В проходящем сквозь слой луче, помимо основной гармоники, обнаруживается свет с удвоенной частотой,  $\lambda_2 = 0,53$  мкм. При этом температурная зависимость угла наклона молекул в смектических слоях позволяет получить так называемый температурный синхронизм. При определенной температуре благодаря наклону директора значения показателя преломления света для обыкновенной и необыкновенной поляризаций оказываются такими, что наряду с условием сохранения энергии  $\hbar\omega_2 = 2\hbar\omega_1$  выполняется и условие сохранения импульса или волнового вектора  $\hbar k_2 = 2\hbar k_1$  (здесь  $\omega_{1,2}$  и  $k_{1,2}$  — частоты и волновой вектор первой и второй гармоник света, причем  $k = \omega c/n$ , где  $n$  — показатель преломления, зависящий от поляризации света и условий опыта). Интенсивность преобразования света во вторую гармонику в направлении синхронизма резко возрастает.

**Сегнетоэлектрики-полимеры.** Трудно переоценить важность создания полимерных сегнетоэлектриков. Это пленочные дешевые материалы, из которых можно делать пьезо- и пиродатчики произвольной конфигурации и площади, нелинейно-оптические преобразователи, модуляторы света на линейном электрооптическом эффекте и т. д.

Оригинальный подход к созданию полимерных сегнетоэлектриков предложен недавно Шибаевым, Бересневым и другими. В его основе лежит комбинация двух

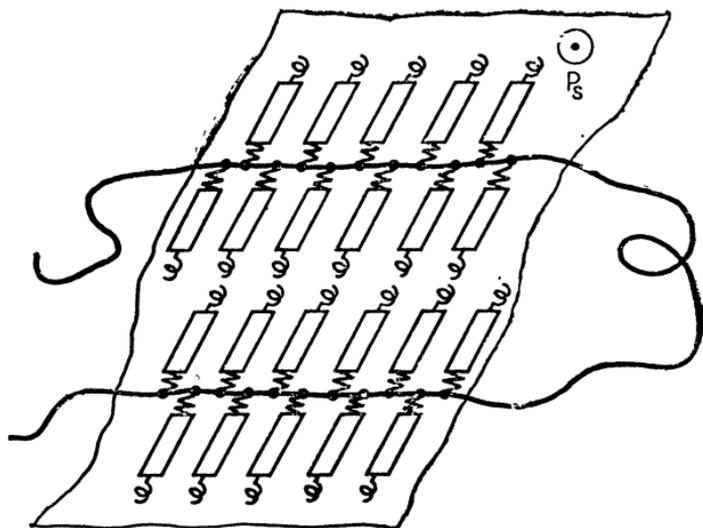


Рис. 21. Схема строения полимерного жидкокристаллического сегнетоэлектрика (черная линия — основная полимерная цепь, прямоугольники — боковые фрагменты, отвечающие за образование жидкокристаллического состояния)

хорошо разработанных принципов. С одной стороны, это — получение сегнетоэлектрического состояния в низкомолекулярных жидких кристаллах, как это описано выше, а с другой — создание полимерных жидких кристаллов гребнеобразного типа, когда молекулярные фрагменты, ответственные за образование жидкого кристалла, «подвешены» к полимерной цепи с помощью гибких мостиков.

На рис. 21 показано строение полимерного жидкокристаллического сегнетоэлектрика. В нем наклонная смектическая фаза С образована боковыми хиральными фрагментами, имеющими поперечный дипольный момент. Эти фрагменты гибкими метиленовыми мостиками привязаны к основной полимерной цепи, которая принимает такую форму, какую ей навязывает жидкокристаллическое упорядочение боковых групп. Как и в случае низкомолекулярных сегнетоэлектрических жидких кристаллов, полярная ось перпендикулярна плоскости наклона молекул и лежит в плоскости смектического слоя.

Главная особенность полимерного сегнетоэлектрика состоит в том, что при понижении температуры он переходит в стеклообразное состояние, т. е. может быть

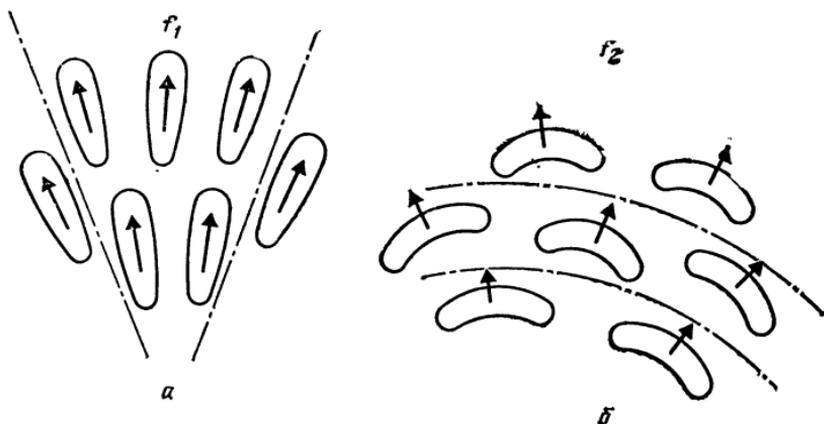


Рис. 22. Молекулярные модели, поясняющие возникновение флексоэлектрического эффекта:  
 а — поперечный, б — продольный изгиб

получен в виде прозрачной твердой полимерной пленки, с которой мы привыкли иметь дело в быту. Как показывает опыт, в этом состоянии он сохраняет свои пьезоэлектрические свойства. Величина спонтанной поляризации первых образцов пока невелика, порядка  $10^{-5}$  К/м<sup>2</sup>, но имеются ясные пути ее повышения в ближайшем будущем.

**Поляризованное состояние, индуцированное механической деформацией.** Наш рассказ о полярных жидкокристаллических структурах был бы не полон, если бы мы не обсудили еще одно свойство, характерное именно для жидких кристаллов. Оказывается, некоторые изгибные деформации, искажающие поле директора  $\mathbf{L}$ , приводят к возникновению электрической поляризации даже в тех жидкокристаллических фазах, которые обладают центром симметрии в невозмущенном состоянии (Мейер). Этот эффект называется флексоэлектрическим, так как связан именно с изгибными деформациями (от английского *flexion* — «изгиб»).

Подчеркнем, что в отличие от кристаллических пьезоэлектриков, где линейная связь между электрической поляризацией и деформацией существует только благодаря отсутствию центра симметрии, флексоэлектрический эффект возможен в centrosymmetric жидкокристаллических фазах, например нематической или смектической А.

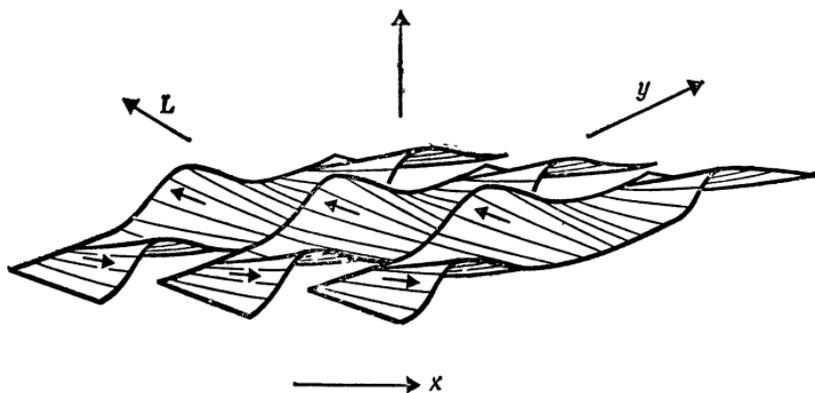


Рис. 23. Периодическая флексоэлектрическая структура

Микроскопическую картину возникновения флексоэлектрической поляризации поясняет рис. 22. Молекулы жидкого кристалла должны обладать электрическим дипольным моментом и, кроме того, анизотропной формой, т. е. стерическим диполем (см. рис. 15, 20). Здесь мы в качестве примера рассматриваем две молекулярные формы — в виде груши и в виде банана. Для простоты предполагаем, что направления электрического и стерического диполей совпадают.

При веерообразной деформации поперечного изгиба, показанной на рис. 22 а, принцип плотной упаковки требует разворота стерических молекулярных диполей-груш узкими концами вниз. Это приводит к индуцированию макроскопической поляризации  $P$  по направлению вверх, так как электрические диполи, жестко связанные с грушевидными молекулами, ориентируются в этом направлении. Для молекул в форме банана электрическая поляризация индуцируется деформацией продольного изгиба (рис. 22б).

Прямой флексоэлектрический эффект, т. е. возникновение электрических зарядов на поверхностях, ограничивающих деформированный образец, очень трудно наблюдать из-за побочных эффектов, связанных с электропроводностью среды. Лишь совсем недавно он обнаружен Яблонским в динамическом эксперименте с использованием периодической во времени деформации жидкого кристалла. Гораздо легче наблюдается обратный флексоэлектрический эффект, при котором под действием внешнего поля возникает деформация директора.

Ее можно наблюдать по изменению двойного лучепреломления жидкого кристалла.

**Модулированная флексоэлектрическая структура.** Флексоэлектрический механизм взаимодействия внешнего электрического поля с жидкокристаллической средой может привести к весьма необычному явлению. Минимум свободной энергии жидкого кристалла в электрическом поле  $E$  достигается при определенном пороговом значении поля  $E_{\text{п}}$  не для однородной ориентации директора, а для периодически искаженной картины, показанной на рис. 23.

Увеличение электрического поля увеличивает амплитуду угла отклонения директора от исходной ориентации, одновременно уменьшая период пространственно модулированной структуры.

Свет, пропущенный через слой жидкого кристалла, дифрагирует на периодической решетке, возникающей из-за модуляции показателя преломления среды. Таким образом получается дифракционная решетка, период которой можно изменять с помощью внешнего поля (Вистинь).

Периодическая флексоэлектрическая решетка выше порога образования  $E_{\text{п}}$  изменяет свой период, находясь в термодинамическом равновесии, причем в сильных полях, когда поле  $E$  много больше, чем поле  $E_{\text{п}}$ , период решетки  $Y$  обратно пропорционален полю  $E$ . Такая дифракционная решетка с периодом, управляемым полем, могла бы служить отличным оптическим прибором, если бы в ней с ростом  $E$  не возникали дефекты. При полях, немного превышающих пороговое, этих дефектов очень мало, но с увеличением поля число их заметно возрастает. Дефекты по своему виду напоминают дислокации в обычной кристаллической решетке.

Возникновение таких дефектов не удивительно. Дело в том, что энергетически выгодное изменение периода решетки (в термодинамическом отношении) должно происходить сразу во всем объеме образца. Это означает, что в образце, переходящем в новое равновесное состояние при конкретном значении поля, должны возникать большие ориентационные деформации. Соответствующий энергетический барьер очень велик, и поэтому система ищет более экономный способ перехода в новое состояние.

Таким способом и является локальное зарождение «дислокации», которая обычно довольно легко образуется на неидеальных границах образца. По мере увеличения поля «дислокация» переползает в глубь образца, затем рождаются новые переползающие «дислокации», которые, накапливаясь, создают упругие напряжения, «запирающие» источники рождения дефектов. Эта картина сходна с ситуацией в обычных твердых кристаллах. Равновесное число дефектов точно соответствует равновесной зависимости  $Y(E) \sim E^{-1}$ . Оказывается, что имеется и свое критическое значение поля, большее порогового  $E_{п}$ , при котором вообще могут зарождаться дефекты,

Сходная картина наблюдается и в холестериках, где в зависимости от условий на поверхности образца полосчатые домены могут быть различно ориентированы относительно направления директора  $\mathbf{L}$  в центре холестерического слоя. В сравнительно тонком слое холестерика (тоньше, чем шаг спирали) флексоэлектрический эффект может вызвать образование любопытной доменной структуры: домены в ней закручены в спираль, причем число витков у каждой спирали увеличивается с ростом поля.

Такой вид периодической структуры связан с возможностью возникновения своеобразной деформации в хиральной среде, а именно цилиндров двойной закрутки, уже обсуждавшихся в разделе о голубых фазах. По существу, здесь в спирали закручиваются такие цилиндры, в которых директор изменяет свою ориентацию вдоль двух независимых направлений. В месте контакта цилиндров имеются дисклинации, которые, конечно, энергетически невыгодны для структуры, но в целом такое неоднородное распределение  $\mathbf{L}(\mathbf{r})$  приводит к понижению энергии в электрическом поле, превышающем некоторое пороговое значение. Интересно, что благодаря хиральности системы все спирали при данном направлении поля  $\mathbf{E}$  имеют одно и то же направление закрутки, а при изменении полярности все изменяют направление закрутки на противоположное.

Подобная флексоэлектрическая структура возможна и в нематике, когда порог образования обычных полосчатых доменов слишком высок.

## 5. РОЛЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Существует обширная литература, в том числе и популярная, посвященная вопросам применения жидких кристаллов в технике. Мы хотели бы избежать повторения общих мест и, завершая брошюру, лишь подчеркнем те структурные особенности, которые и пробудили живейший интерес к жидкокристаллическому состоянию вещества со стороны физиков, биологов, инженеров.

**Физика.** Интерес к частично упорядоченным системам вообще и к системам с пониженной размерностью в частности весьма характерен для современного естествознания. Достаточно упомянуть аморфные полупроводники или квазиодномерные структуры органических металлов. Жидкие кристаллы открывают возможность детального исследования эффектов, связанных с «вымораживанием» тех или иных степеней свободы.

Так, например, при плавлении обычного кристалла в изотропную жидкость кристалл теряет устойчивость одновременно по всем трансляционным и ориентационным степеням свободы. Используя жидкие кристаллы, этот сложный процесс можно «разложить по полочкам» и исследовать целый набор фазовых переходов по очереди. Это и происходит сейчас на самом деле: изучение переходов между различными жидкокристаллическими фазами занимает одно из центральных мест в физике кристаллов.

Большой интерес к частично упорядоченным системам проявляется также в спектроскопии, где появилась возможность изучать эффекты анизотропии межмолекулярных взаимодействий. То же можно сказать и об изучении различных эффектов переноса (энергии, заряда, различных элементарных возбуждений).

Жидкие кристаллы открывают интересную возможность моделирования самых различных явлений. Фазовые переходы между, скажем, нематическим и смектическим А состояниями имеют много общих черт с фазовыми переходами в сверхтекучем гелии. При этом роль квантовомеханической волновой функции сверхтекучей фазы, не наблюдаемой в экспериментах с гелием, играет здесь амплитуда волны плотности, которую можно определить из рентгеноструктурного анализа. Отме-

чаются также аналогии между поведением некоторых дефектов и диссипативных структур в жидких кристаллах с эффектом Джозефсона в сверхпроводниках и т. д. Интересные аналогии просматриваются также в поведении определенных дефектов в жидких кристаллах с теоретически предсказанными свойствами магнитных монополей.

Еще один аспект, возбуждающий интерес к жидким кристаллам, обусловлен наличием оптической анизотропии нематической фазы, являющейся трехмерной жидкостью. Оптическая анизотропия позволяет визуализировать сложные гидродинамические процессы, трудно наблюдаемые в обычных жидкостях. К тому же анизотропия электрических и вязкоупругих свойств жидких кристаллов сама по себе может стать причиной возникновения целого ряда новых гидродинамических и электрогидродинамических эффектов. Эти особенности жидкокристаллических фаз открывают возможность моделирования процессов возникновения упорядоченных диссипативных структур, автоволновых процессов, изучения общих принципов самоорганизации материи. Не менее важна и возможность изучения перехода от упорядоченных структур к хаосу, в частности от ламинарного течения жидкости к турбулентному.

**Биология.** В последнее время идеи физики жидких кристаллов все больше проникают в биологию. Сочетание упорядоченности и подвижности, столь характерное для жидкокристаллических фаз, в то же время является и неотъемлемым свойством биологических структур. Пожалуй, наиболее эффективным примером служат биологические мембраны.

Мембраны представляют собой двойной слой, образованный амфифильными молекулами липидов, с встроенными внутрь него молекулами протеинов (белков) и других биологически активных веществ. Полярные головки липидов обращены наружу, к водной среде, а гидрофобные углеводородные хвосты — внутрь двойного слоя. Свойства мембран имеют много общего со свойствами монослоев амфифильных молекул, находящихся на поверхности воды, а также со свойствами смектических (А и С) жидких кристаллов.

Мембрана, например, может осуществлять избирательный транспорт ионов только в определенном температурном интервале жидкокристаллической фазы. При

повышении температуры она плавится и теряет целостность, а при понижении — кристаллизуется и теряет избирательную проницаемость.

Жидкокристаллическим состоянием обладают такие физиологически важные растворы, как слюна и желчь, их фазовые превращения могут служить причиной заболеваний. В частности, переходом вещества из жидкокристаллического в твердое состояние объясняются желчнокаменная болезнь и атеросклероз (выделение твердых микрокристаллов холестерина в кровеносных сосудах).

Отметим еще, что сложные процессы мышечного сокращения и передачи нервных импульсов также имеют много общих черт с поведением жидких кристаллов.

**Техника.** Органические материалы все шире внедряются в современную микро- и оптоэлектронику. Достаточно упомянуть фото- и электронорезисты, применяемые в литографическом процессе, лазеры на органических красителях, полимерные сегнетоэлектрические пленки. На наших глазах, можно сказать, рождается молекулярная электроника, предполагающая использование молекулярных систем в самых различных функциональных элементах. Одним из классических примеров, подтверждающих указанную тенденцию, являются жидкие кристаллы.

Нематические жидкие кристаллы сегодня не имеют конкурентов среди других электро-оптических материалов с точки зрения энергетических затрат на их коммутацию. Оптическими свойствами жидкого кристалла можно управлять непосредственно с микросхем, используя мощность в диапазоне микроватт. Это — прямое следствие структурных особенностей жидких кристаллов.

В индикаторе часов, калькуляторов, электронных переводчиков или в жидкокристаллическом плоском телевизионном экране осуществляется один и тот же основной процесс. Благодаря большой анизотропии диэлектрической проницаемости довольно слабое электрическое поле создает заметный вращательный момент, действующий на директор (такой момент в изотропной жидкости не возникает). Из-за малой вязкости этот момент приводит к переориентации директора (оптической оси), чего не случилось бы в твердом веществе. И наконец, этот поворот приводит к изменению оптических

свойств жидкого кристалла (двулучепреломлению, дихроизму) благодаря анизотропии его оптических свойств. В тех случаях, когда информацию нужно запомнить, например, при записи ее лазерным лучом, используют специфические вязкоупругие свойства смектической фазы А. Для оптоэлектронных устройств с памятью весьма перспективны также и жидкокристаллические полимеры.

Высокая чувствительность шага спиральной структуры холестерических жидких кристаллов к температуре используется в медицинской диагностике. Белый свет, дифрагируя на этой структуре, разлагается в спектр, и по радужным цветам можно определить локальные изменения температуры поверхности тела. Этот же метод используется в технике неразрушающего контроля поверхности различных нагреваемых предметов. Таким образом, здесь используются особенности модулированной (спиральной) структуры зеркально-асимметричной фазы жидких кристаллов.

Лиотропные фазы, представляющие собой растворы линейных жидкокристаллических полимеров, используются в технологии высокопрочных полимерных волокон. Вытяжка нити из упорядоченной фазы способствует увеличению ее прочности. Другим примером применения жидкокристаллических фаз в химической технологии является получение высококачественного кокса из тяжелых нефтяных фракций. В обоих случаях решающую роль играют особенности структурного упорядочения молекул, линейных в первом и дискообразных — во втором примере.

Особо следует подчеркнуть возможности создания анизотропных оптических элементов, а также пьезо-, пьезодатчиков и нелинейно-оптических материалов на основе гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, сочетающих в себе структурную организацию жидких кристаллов (в том числе и спонтанную поляризацию) и механические свойства полимерных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

Де Жен П. Физика жидких кристаллов. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Сонина. М.: Мир, 1977.

Сонин А. Ф. Кентавры природы. М.: Атомиздат, 1980.

Пикин С. А., Блинов Л. М. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1982.

Блинов Л. М., Береснев Л. А. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы. — Успехи физических наук, 1984, т. 143, вып. 3, с. 391.

Веденов А. А. Физика растворов. М.: Наука, 1984.

Пиндак Р., Монктон Д. Двумерные системы, В кн.: Физика за рубежом. Пер. с англ. М.: Мир, 1983, с. 104.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	3
2. Экзотические фазы жидких кристаллов . . . . .	10
3. Многокомпонентные жидкокристаллические системы . . . . .	22
4. Полярные жидкокристаллические структуры . . . . .	45
5. Роль жидкокристаллического состояния в науке и технике	59

**Блинов Лев Михайлович**  
**Пикин Сергей Алексеевич**

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Гл. отраслевой редактор *Л. А. Ерлыкин*  
Редактор *К. А. Кутузова*  
Мл. редактор *Н. А. Сергеева*  
Обложка художника *А. А. Смирнова*  
Худож. редактор *Т. С. Егорова*  
Техн. редактор *Л. А. Солнцева*  
Корректор *В. В. Каночкина*

**ИБ № 7775**

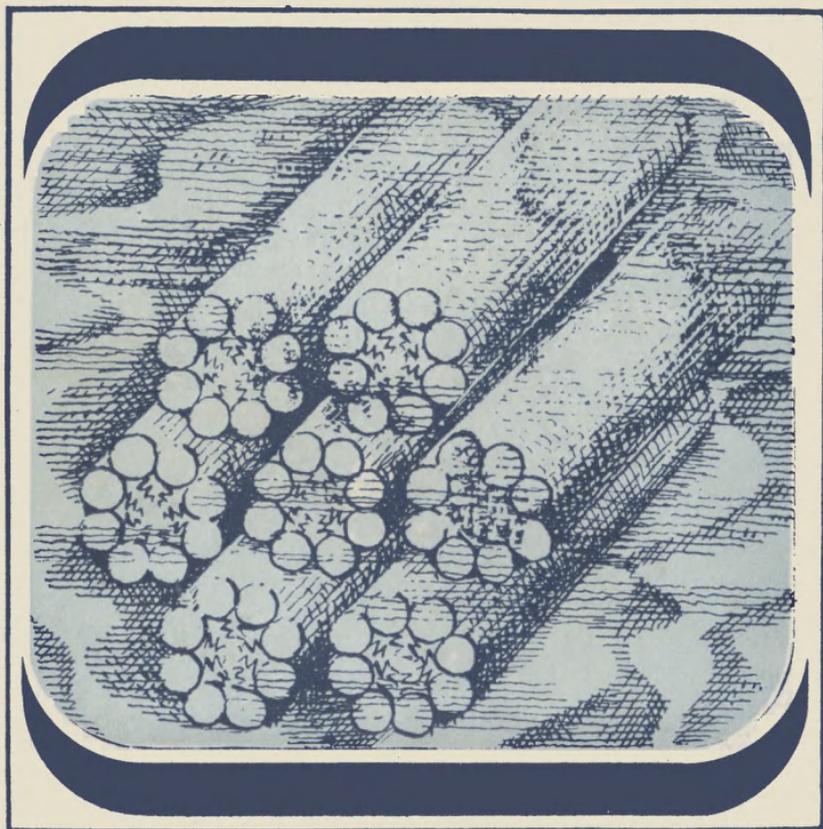
Сдано в набор 03.03.86. Подписано к печати 23.04.86. Т 10185. Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отг. 3,57. Уч.-изд. л. 3,39. Тираж 34 400 экз. Заказ 484. Цена 11 коп. Издательство «Знание», 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 864006.  
Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

**ДОРОГОЙ ЧИТАТЕЛЬ!**

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку. Подписка на брошюры издательства „Знание“ ежеквартальная, принимается в любом отделении „Союзпечати“.

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в „Каталоге советских газет и журналов“ в разделе „Центральные журналы“, рубрика „Брошюры издательства „Знание“.

Цена подписки на год 1 р. 32 к.



СЕРИЯ

**ФИЗИКА**