

С. Пикин

Жидкие кристаллы

Удивительный мир жидких кристаллов открылся глазам ученых сравнительно давно, но за последние 15—20 лет произошел огромный скачок в понимании природы жидкокристаллического состояния, физических свойств этих веществ, их роли в современной науке и технике. И сейчас уже нет сомнений в том, что без этих материалов, разнообразных по своим свойствам, высокоэкономичных, сравнительно простых в изготовлении и применении, дальнейший научно-технический прогресс не может обойтись.

А самые первые сведения о таких веществах были сообщены в 1888 году австрийским ботаником Ф. Рейницером, который синтезировал необычные кристаллы. При их нагревании получалась жидкость, которая в зависимости от температуры была то мутной, то прозрачной, то приобретала синеватый цвет. Немецкий физик О. Леман начал систематическое изучение таких веществ и установил, что открыто особое состояние, присущее многим органическим соединениям.

Нематическая жидкость

Жидкости сильно отличаются от газов и твердых кристаллов. Атомы или молекулы, из которых состоит жидкость, не могут разойтись на сколько угодно большое расстояние друг от друга. Это означает, что в жидкости

очень важны силы притяжения между атомами или молекулами. То же самое можно сказать и о твердом кристалле, но в кристалле эти силы настолько велики, что атомы вынуждены занимать в нем строго определенные места, образуя трехмерную кристаллическую решетку. В такой решетке всегда имеются выделенные направления, называемые осями кристалла. Вдоль этих направлений атомы располагаются в строго периодическом порядке. В обычной жидкости нет никаких выделенных направлений, она не обладает собственной формой, потому что молекулы жидкости не столь прочно связаны друг с другом и могут перемещаться в пространстве — перескакивать с места на место.

Таким образом, в текучей жидкости молекулы только в среднем находятся на некотором характерном расстоянии друг от друга. Ответ на вопрос, как взаимодействуют между собой молекулы и чему равно среднее расстояние a между ними, дает квантовая механика. Оказывается, что на больших расстояниях между молекулами их взаимодействие определяется силами притяжения, а на очень малых расстояниях — силами отталкивания. Следовательно, молекулы не могут сблизиться на сколько угодно малое расстояние из-за очень больших сил отталкивания — в этом случае говорят, что молекулы не могут проникать друг в друга. На расстоянии a , примерно равном размеру молекул, сила взаимодействия между молекулами становится равной нулю.

Так устроена обычная жидкость, состоящая из относительно простых молекул или атомов. Однако нас поджидает замечательное открытие, если молекулы имеют ярко выраженную анизотропную форму, то есть если у молекул можно четко выделить какие-нибудь характерные оси. Такие молекулы схематически изображены на рисунке 1; в них атомы располагаются не как попало, а выстроены вдоль определенной линии (рис. 1, а) или лежат в выделенной плоскости (рис. 1, б; на рисунках указаны атомы, образующие

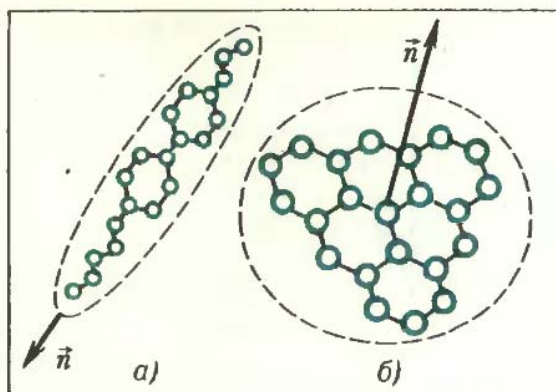


Рис. 1.

остов молекулы). Взаимодействие молекул такой формы приводит к тому, что в жидком состоянии они не только удерживаются на некотором среднем расстоянии друг от друга, но могут сохранять определенный порядок в своем относительном расположении — длинные оси молекул (рис. 2, а) или плоскости молекул (рис. 2, б) оказываются параллельными друг другу. В такой необычной жидкости появляется особое направление, как в твердом кристалле, вдоль которого ориентируются выделенные оси молекул. Это сходство между кристаллом и описанной удивительной жидкостью и привело к соединению двух понятий в одно новое — «жидкий кристалл». А жидкое состояние, изображенное на рисунке 2, называют нематическим жидким кристаллом*).

Рассмотрим теперь силы, действующие в нематической жидкости. Эти силы — электрического происхождения. Интересно, что сила притяжения возникает между двумя атомами или молекулами, которые сами по себе являются электрически нейтральными. Попробуем на примере атомов разобраться, как это получается.

Представим себе, что по какой-то случайной причине в атоме произошло смещение отрицательно заряженного электронного облака относительно положительно заряженного

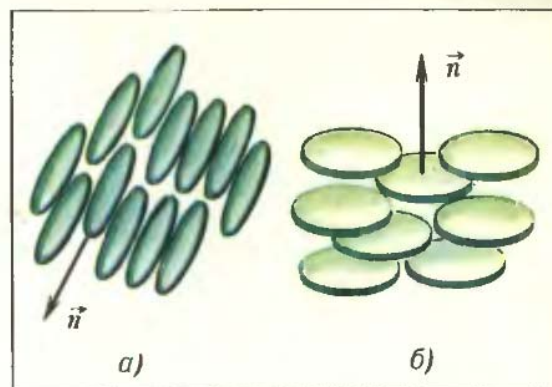


Рис. 2.

ядра. Такой атом можно рассматривать как совокупность двух разноименных точечных зарядов, одинаковых по абсолютной величине, находящихся на некотором расстоянии друг от друга (рис. 3, а). Подобную систему зарядов называют электрическим диполем. В окрестности атома-диполя возникает электрическое поле. Напряженность этого поля быстро убывает при удалении от атома, но вблизи атома поле достаточно велико. Если в окрестность атома I попадает нейтральный атом II (рис. 3, б), то электрическое поле атома I должно сместить заряды электронов и ядра атома II так, как изображено на рисунке 3, б. Такое относительное смещение зарядов в атоме II должно, в свою очередь, создавать электрическое поле, поддерживающее разделение зарядов в атоме I.

Из рисунка 3, б видно, что разноименно заряженные части атомов должны притягиваться друг к другу, а значит и атомы целиком должны притягивать друг друга. При сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания. На расстоянии, примерно равном размеру атомов, силы взаимодействия между атомами равны нулю.

Точно такое же рассуждение мы можем провести и в отношении двух молекул, состоящих из нескольких десятков атомов. Нейтральные молекулы должны притягивать друг друга за счет образования электрических диполей-атомов. Действительно, молекулы должны притягиваться. Но как? Ясно, что по описанным выше причинам большая часть

* Название «нематический» образовано от греческого слова νημα — нить. В жидких кристаллах под микроскопом видны тонкие подвижные нити, которые представляют собой дефекты структуры. В идеальном жидком кристалле таких нитей нет.

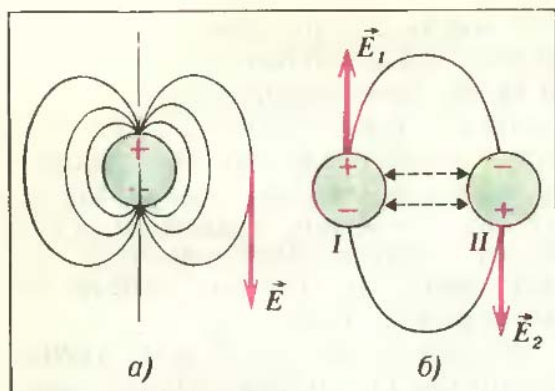


Рис. 3.

атомов одной молекулы стремится оказаться вблизи атомов другой молекулы, так как только в этом случае силы взаимодействия между молекулами обращаются в нуль. Но такая ситуация возможна только тогда, когда длинные оси молекул или плоскости молекул параллельны друг другу. Таким образом возникает определенный порядок в ориентации молекул и появляется выделенное направление. Это направление можно характеризовать единичным вектором \vec{n} (см. рис. 1, 2).

Разумеется, такое параллельное расположение выделенных осей (или плоскостей) молекул возможно только при достаточно низкой температуре, когда тепловые толчки не настолько сильны, чтобы разрушить ориентационный порядок в системе молекул. При повышении температуры обязательно наступает момент, когда хаотическое тепловое движение молекул становится преобладающим и нематический порядок разрушается.

Таким образом, система таких особых молекул может иметь два состояния: обычное (изотропное) жидкое — при высоких температурах и анизотропное жидкое — при низких температурах. Подчеркнем, что нематический жидкий кристалл может быть действительно жидким, как вода, то есть центры масс молекул не образуют в данном случае какую-то правильную решетку, как в кристалле, а располагаются хаотично в пространстве и могут в нем свободно перемещаться. В то же время ориентация молекул в этой жидкости подчиняется строгому порядку. Интересно, что нематическая жид-

кость, образуемая молекулами вытянутой формы (рис. 2, а), известна уже много десятков лет, в то время как нематическая жидкость из дискообразных молекул (рис. 2, б) открыта только в последние 1—2 года.

Эффект Фредерикса

Наибольшее впечатление производят оптические свойства жидких кристаллов, сделавшие эти объекты столь популярными. Такие оптические эффекты очень необычны для жидкости и присущи твердому кристаллу, но теперь мы понимаем, в чем тут дело: в нематической жидкости, как и в кристалле, есть особые направления. С наличием этих направлений связаны многие замечательные свойства кристаллов и, в частности, оптические свойства. Поэтому такие особые направления называют оптическими осями. Направление оптических осей в жидком кристалле совпадает с вектором \vec{n} . В твердых кристаллах оптические оси жестко закреплены. А в жидких кристаллах направления оптических осей можно изменять с помощью самых разных воздействий, в том числе электрическими или магнитными полями. Эффект изменения направления ориентации молекул в нематической жидкости под действием поля наблюдался еще в предвоенные годы известным советским ученым В. Фредериксом и носит теперь его имя. Пользуясь популярными сейчас электронными часами и калькуляторами на жидких кристаллах, вы наблюдаете именно это явление — эффект Фредерикса.

Прежде чем описать эффект Фредерикса, необходимо напомнить, что такое поляризованный свет. В луче поляризованного света вектор напряженности электрического поля \vec{E} колеблется вдоль единственного направления. Обычный естественный свет не имеет такой определенной поляризации, так как он состоит из всевозможных волн, каждая из которых имеет произвольное направление колебаний вектора \vec{E} , а все вместе они составляют неполяризованный

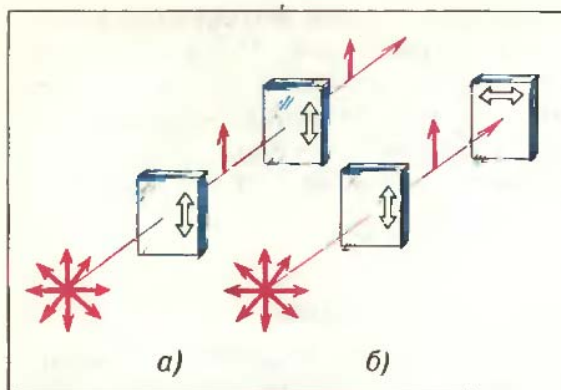


Рис. 4.

световой пучок. Особые кристаллы — поляризаторы — преобразуют неполяризованный свет в линейно поляризованный, поскольку они могут пропускать сквозь себя только волны, в которых вектор \vec{E} ориентирован совершенно определенно по отношению к оптической оси поляризатора. Например, кристалл турмалина пропускает сквозь себя лишь свет, поляризованный вдоль оптической оси этого кристалла, в то время

как волны с перпендикулярной поляризацией им сильно поглощаются. Если на пути светового пучка расположить два поляризатора, оси которых параллельны, то свет (поляризованный) пройдет сквозь такую оптическую систему (рис. 4, а), а если оси поляризаторов скрещены, то свет сквозь эту систему пройти не сможет (рис. 4, б).

Поместим теперь между двумя скрещенными поляризаторами два стекла, а между ними — нематическую жидкость, предварительно слегка пополировав стекла вдоль определенного направления. Такая полировка стекол нужна для того, чтобы сориентировать в заданном направлении оптическую ось жидкого кристалла (\vec{n}). Например, при параллельной полировке стекол молекулы, прилипшие к стеклам параллельно микробороздам на стеклянной поверхности, задают благодаря описанным межмолекулярным взаимодействиям такую же ориентацию вектора \vec{n} и

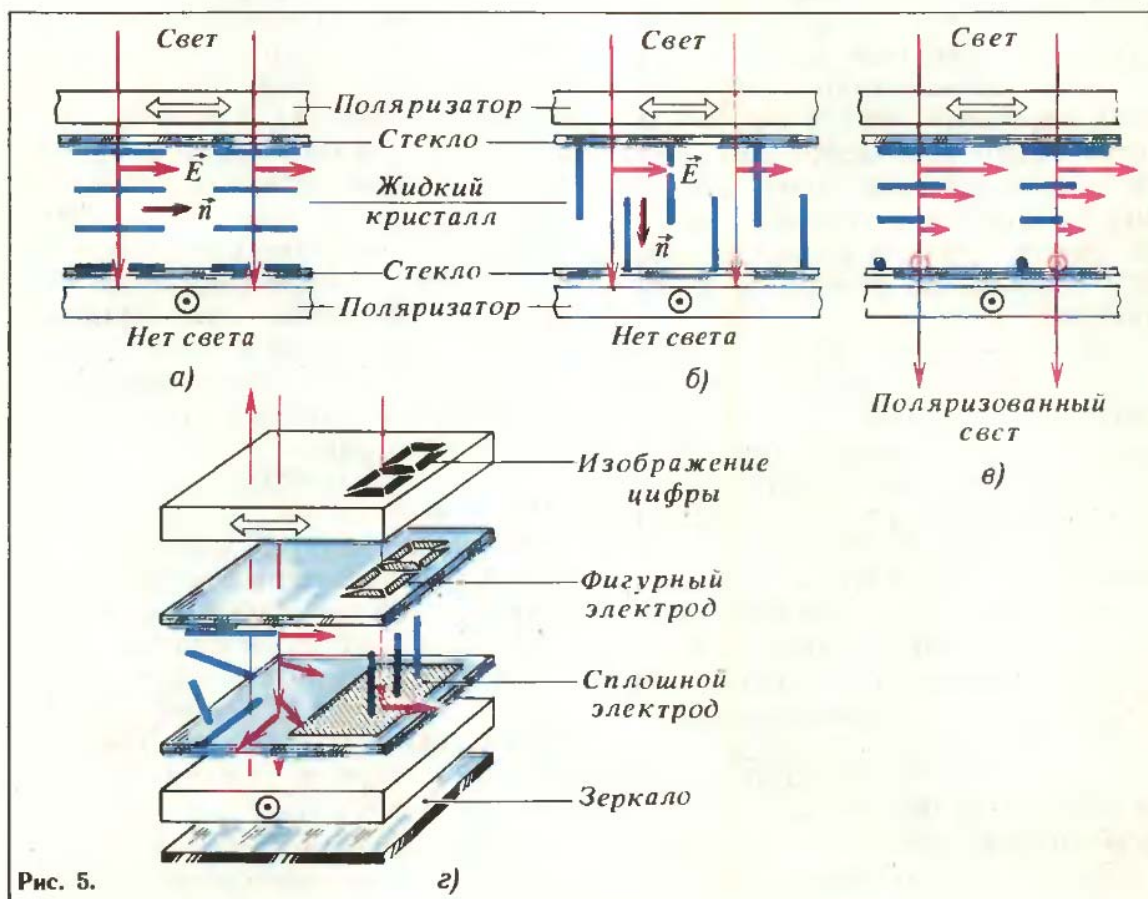


Рис. 5.

в глубине слоя нематической жидкости (рис. 5, а). Если неполированные стекла предварительно обработать специальными химическими веществами, то можно добиться ориентации оси \vec{n} перпендикулярно стеклянной поверхности (рис. 5, б). Наконец, если полированные стекла развернуть перпендикулярно друг другу, то можно получить закрученную по толщине слоя ориентацию вектора \vec{n} (на рисунке 5, в показаны проекции оси \vec{n} на плоскость рисунка).

Как же проходит поляризованный свет сквозь ориентированный слой нематической жидкости и сквозь изображенные оптические системы вообще? Если поляризация света параллельна оси \vec{n} (вектор \vec{E} колеблется вдоль направления \vec{n}), то свет проходит сквозь жидкий кристалл, не изменяя своей поляризации (рис. 5, а). То же происходит и в случае, если поляризация света перпендикулярна оптической оси (рис. 5, б). В случае закрученной ориентации \vec{n} поляризация света также поворачивается вслед за осью \vec{n} (рис. 5, в).

Можно понять, почему это происходит. Для этого вспомним основные свойства света и условия его распространения в кристаллах. Во-первых, свет как электромагнитная волна может излучаться при колебаниях электрических зарядов, например при быстром периодическом изменении расстояния между разноименными зарядами в атоме (рис. 3, а) или молекуле. При этом вблизи зарядов с тем же периодом изменяется электрическое поле, которое создает периодически меняющееся магнитное поле \vec{B} , а последнее порождает, уже на большем расстоянии от зарядов, переменное электрическое поле \vec{E} и т. д. (это объясняется хорошо известным явлением электромагнитной индукции Фарадея). Так возникает в пространстве вокруг колеблющихся зарядов периодически изменяющееся электромагнитное поле. В таком электромагнитном поле, как известно, векторы \vec{E} и \vec{B} перпендикулярны друг другу и направлению распространения волны (рис. 6). Волны бегут по всем направлениям от источника. Если источником света является диполь, то свет преимущественно излучается в направлении, перпендикулярном оси диполя. Вдоль оси диполя излучения нет, поскольку в этом направлении магнитные поля, порождаемые колебаниями электрического поля по разные стороны от оси, в точности гасят друг друга.

Если электромагнитная волна распространяется в среде, состоящей из атомов и молекул, то колебания вектора \vec{E} вызывают

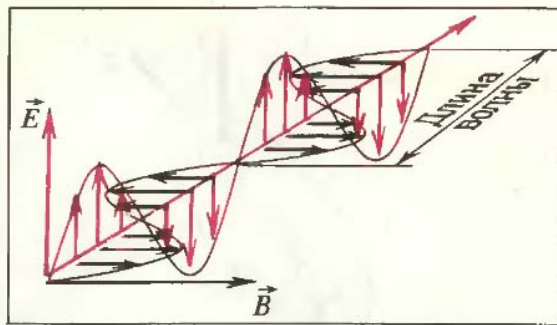


Рис. 6.

электрические колебания в атомах и молекулах. В результате возникают диполи, у которых периодически изменяется расстояние между разноименными зарядами. Но такие дипольные колебания, в свою очередь, приводят к излучению световой волны. Это означает, что в среде на самом деле распространяются как первая волна, так и вторичные волны, излучаемые молекулами и атомами под действием поля первой волны. Эти волны интерферируют друг с другом, то есть усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от того, приходят ли они в данный момент времени в данную точку пространства в фазе или противофазе. В фазе — это значит, что амплитуды волн просто складываются; в противофазе — амплитуды вычитаются.

Что же происходит в слое жидкого кристалла при прохождении через него света? В жидком кристалле поле проходящей световой волны приводит к разделению зарядов в молекулах и возникновению дипольных колебаний. Предположим, что в молекуле кристалла электроны легко смещаются вдоль длинной оси молекулы, то есть вдоль направления \vec{n} . Тогда в случае, изображенном на рисунке 5, а, по толщине слоя распространяются падающая волна и вторичные волны, причем векторы \vec{E} в волнах совпадают по направлению. В случае, изображенном на рисунке 5, б, диполи не образуются и вторичные волны не излучаются; значит, падающая волна проходит, не ослабляясь. Наконец, в случае 5, в поляризация света изменяет свое направление в соответствии с поворотом оптической оси \vec{n} по толщине слоя. Поворот вектора \vec{E} в такт с осью \vec{n} обеспечивает излучение вторичных волн, не ослабляемое на любой глубине слоя. (Это интерференционное явление возможно тогда, когда на пути светового луча найдутся многочисленные диполи — источники вторичных волн, то есть

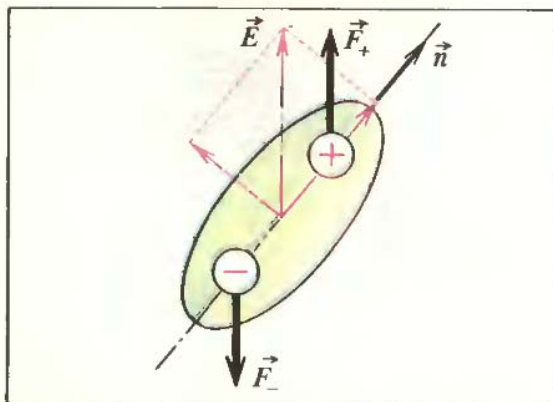


Рис. 7.

когда толщина слоя намного больше длины волны света.)

Так свет проходит сквозь слой нематической жидкости и доходит до второго поляризатора. И здесь возникает уже знакомая нам ситуация. В случаях *a* и *b* (рис. 5) свет сквозь оптическую систему пройти не может, а в случае *в* он проходит беспрепятственно. А теперь представим себе промежуточный случай, когда оси \vec{n} на стенках скрещены между собой, но в толще слоя, благодаря какому-то воздействию, они повернулись почти перпендикулярно стеклам. В этой ситуации свет практически не проходит сквозь второй поляризатор. Остался еще один шаг до массового применения подобной системы: надо научиться управлять оптической осью нематической жидкости так, чтобы в отсутствие воздействия эта ось ориентировалась, как на рисунке 5, *в*, а при включении воздействия она наклонялась на заметный угол, как на рисунках 5, *б* и *г*. После выключения воздействия молекулы занимают, разумеется, свои прежние позиции вследствие условий на стеклянных поверхностях и взаимодействия между собой.

И оказалось, что именно в нематическом жидком кристалле это очень просто сделать с помощью электрического поля, заключив слой между полированными стеклами, на которые нанесены прозрачные электроды. Подключив к этим электродам слабую батарейку и замкнув цепь, мы сделаем нашу оптическую систему светонепроницаемой, а разомкнув цепь — прозрачной, что и осуществил впервые Фредерикс. Осталось обсудить интересный физи-

ческий вопрос: почему электрическое поле поворачивает молекулы так, как нам нужно, и сколь сильным оно при этом должно быть.

Ответ на первую часть вопроса легко дать с помощью рисунка 7. Пусть молекула, у которой диполь легко образуется вдоль длинной оси, находится в электрическом поле и между векторами \vec{E} и \vec{n} имеется некоторый угол. Тогда в образовавшемся диполе на заряды $+Q$ и $-Q$ действуют силы $\vec{F}_+ = +Q\vec{E}$ и $\vec{F}_- = -Q\vec{E}$; таким образом, возникает пара сил, создающая крутящий момент. Этот момент сил и поворачивает молекулу так, чтобы она своей длинной осью ориентировалась вдоль вектора \vec{E} .

Здесь важно заметить, что на самом деле необходимо повернуть одновременно очень большое число таких молекул, но, к счастью, при этом нет необходимости поворачивать каждую молекулу в отдельности. Поскольку молекулы, взаимодействующие между собой, ориентированы одинаково, то, грубо говоря, достаточно толкнуть одну, чтобы другие, как костяшки домино, дружно повернулись вслед за первой. Поэтому для осуществления описанного эффекта необходимо некоторое конечное значение разности потенциалов на электродах — пороговое напряжение. Это пороговое значение определяется из условия равенства моментов двух сил: силы, действующей со стороны электрического поля, и возвращающей силы взаимодействия между молекулами, которая стремится ориентировать молекулы так, как сориентированы молекулы, прилипшие к стеклу. И оказывается, что независимо от толщины слоя пороговое напряжение может составлять доли вольта, причем толщина слоев, используемых на практике, составляет сотую долю миллиметра! Это во много раз меньше, чем требуется для получения таких же оптических эффектов в твердых кристаллах, что и обусловило громадный практический интерес к жидким кристаллам при создании циферблатов всевозможных типов.

Циферблат в упомянутых электронных часах устроен так, как пока-

зано на рисунке 5, г, где добавлено отражающее зеркало за вторым поляризатором, а верхний электрод имеет контур необходимой цифры. При падении сверху на этот циферблат свет свободно проходит до зеркала и отражается всюду, кроме участка, соответствующего цифре-электроду (если цепь замкнута). На участке же электрода свет, поглощаясь, не доходит до зеркала, и это место кажется темным — так появляется, скажем, черная цифра или буква на светлом фоне циферблат-индикатора. На подобном принципе работают буквенно-цифровые индикаторы в часах, калькуляторах, электронных переводчиках, в качестве шкал измерительных приборов и настройки, в разнообразных табло и т. п. Добавка красителей в слой жидкого кристалла делает эти индикаторы цветными. Кроме того, жидкокристаллические устройства с большим числом точек-электродов и сложной электронной схемой управления могут служить в качестве телевизионных экранов (плоский телевизор без электроннолучевой трубки), преобразователей изображения

(приборы ночного видения), средств модуляции и сканирования светового луча в системах оптической связи, светолокации, оптической обработки информации в быстродействующих ЭВМ.

Нематические жидкости нашли широкое применение и в совсем другом плане. Оказывается, полимерные нити, получаемые из хорошо ориентированного нематического раствора полимерных молекул, приобретают огромную прочность. Это объясняется тем, что в таких нитях практически все молекулы хорошо «подогнаны» друг к другу, то есть их главные оси параллельны между собой, а это многократно усиливает межмолекулярное сцепление. Такие полимерные нити служат прекрасным средством упрочнения самых ответственных узлов в механизмах, машинах и аэрокосмических конструкциях, работающих в экстремальных условиях, то есть при очень высоких температурах и нагрузках. Есть, однако, и другие типы жидкокристаллических структур и материалов, имеющие не меньшее значение, но мы поговорим о них в следующей статье.

Геометрические задачи наших читателей

1. а) Докажите, что для любой точки N окружности, описанной около правильного треугольника ABC , разность между квадратом длины наибольшего из отрезков AN , BN , CN и произведением длин двух других из этих отрезков равна квадрату длины стороны треугольника.

б) Пусть длина стороны треугольника равна a , а длина наибольшего из упомянутых отрезков равна f . Чему равны длины двух других отрезков?

А. Дупло

2. Треугольник ABC разбит медианами AA_1 , BB_1 , CC_1 на шесть треугольников, в каждый из которых вписана окружность. Пусть r_1, r_2, \dots, r_6 — радиусы этих окружностей (рис. 1). Докажите, что

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_5} = \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_4} + \frac{1}{r_6}.$$

Р. Мазов

3. В треугольнике ABC величина угла C равна 120° . Пусть M — точка на стороне AB . Докажите, что отрезок CM является биссектрисой угла C в том и только в том случае, когда

$$\frac{1}{|CM|} = \frac{1}{|AC|} + \frac{1}{|BC|}.$$

С. Сефибеков

4. Диагонали трапеции $ABCD$ пересекаются в точке O . Через середину M

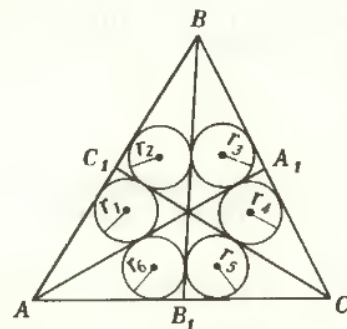


Рис. 1

боковой стороны CD проведена прямая MO , пересекающая сторону AB в точке N . Пусть K — точка пере-

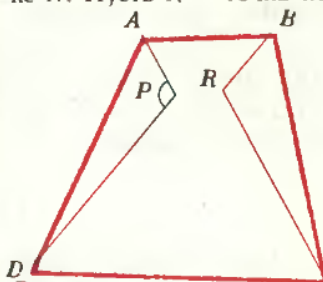


Рис. 2

сечения прямой AM с диагональю BD . Известно, что $(BM) \parallel (NK)$. Найдите отношение $|AD| : |BC|$ (AD и BC — основания трапеции).

Э. Абдулаев

5. Внутри четырехугольника $ABCD$ взяты точки P и R так, что $(AP) \parallel (CR)$, $(DP) \parallel (BR)$ и $\angle APD = 120^\circ$ (рис. 2). Докажите, что если $|RC| - |AP| = |DP| - |RB| = |DC| - |AB|$, то четырехугольник $ABCD$ — трапеция.

Ф. Кабдыкаиров

С. Пикин

Снова о жидких кристаллах

В августовском номере журнала в статье «Жидкие кристаллы» было рассказано об одном типе жидких кристаллов — нематической жидкости, о том, что из себя представляют молекулы такой жидкости, как они взаимодействуют между собой, о важнейших областях применения этих жидких кристаллов. Теперь мы хотим познакомить вас с двумя другими типами жидких кристаллов, которые играют исключительно важную роль в науке, технике и жизни. Речь пойдет о холестерических и смектических жидких кристаллах.

Холестерическим называют состояние жидких кристаллов, впервые наблюдавшееся в эфирах холестерина. Смектическое состояние берет свое название от греческого слова *σμύμμα* — «мыло» и обозначает

жидкость, структура которой подобна жидкой мыльной пленке, состоящей на самом деле из множества тонких слоев, легко скользящих друг по другу.

Холестерическая жидкость

Структура холестерической жидкости (холестерика) во многом сходна с нематической, но имеет одно существенное отличие. Можно сказать, что холестерик обладает нематическим состоянием послойно, то есть состоит из стопки нематических слоев (рис. 1, а). Но оси этих параллельных друг другу слоев развернуты на некоторый угол, причем для двух соседних слоев этот угол составляет малую величину $\alpha \approx 0,5^\circ$. Расстояние между соседними слоями примерно равно поперечному размеру молекулы a . Если двигаться вдоль оси Z , перпендикулярной плоскости слоев (см. рис. 1, а), то через число слоев $N = \pi/\alpha$ ориентация молекул станет такой же, как в самом первом слое (направления \vec{n} и $-\vec{n}$ физически эквивалентны). Расстояние $h = a \cdot 2\pi/\alpha$, через которое повторяется ориентация молекул в пространстве, представляет собой удвоенный период своеобразной решетки (рис. 1, б). Величину h принято называть шагом спирали, которую образуют в пространстве концы молекул, лежащих в последовательных слоях.

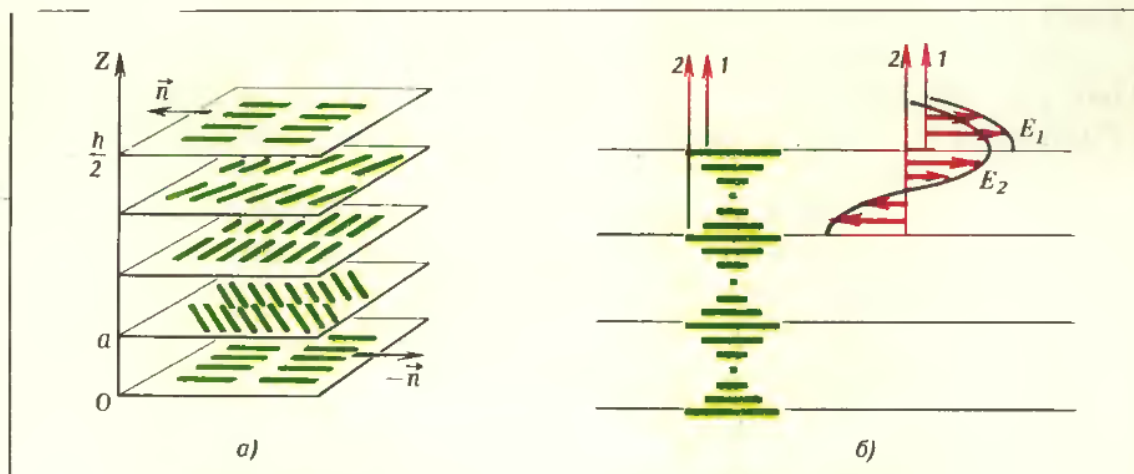


Рис. 1. Холестерический жидкий кристалл. а) холестерическая спираль; б) селективное отражение света холестериком.

Описанная периодическая решетка — ее называют холестерической спиралью — удивительна тем, что четкая периодичность в ней касается только ориентации молекул. В то же время в каждом нематическом слое молекулы могут свободно перемещаться, меняться местами; словом, холестерическая жидкость свободно течет вдоль таких плоскостей, но спираль при этом почти не нарушается. Молекулы могут перескакивать и из слоя в слой, поворачиваясь при этом на угол α , но это дается им не так легко. Все это и определяет особые свойства холестерической жидкости, схожие со свойствами твердого кристалла. Особенности структуры холестерической жидкости наиболее сильно проявляются при изменении температуры вещества и при различных внешних воздействиях. Холестерическая спираль обладает яркими оптическими свойствами, чувствительными к малейшим повреждениям столь своеобразной решетки. Все это вызвало громадный интерес к изучению и применению холестерических жидких кристаллов. Однако, прежде чем говорить о применении холестерических жидких кристаллов, разберемся, чем вызвана такая структура холестерика.

Мы знаем сегодня, что объяснение заключается в особенности строения молекул, из которых состоят эти вещества. Молекулы холестерика — почти такие же, как в нематической жидкости, но имеют на своем конце небольшой отросток

(рис. 2, а). Этот отросток образуется обычно одним или несколькими атомами, которые выступают из основной плоскости, содержащей подавляющее большинство атомов молекулы. Симметрия молекулы нарушается из-за отростка и напоминает симметрию руки, которая, как известно, бывает только правой или только левой.

Как сказывается такая форма молекул на ориентационном порядке жидкости? Подобные молекулы можно расположить параллельно друг другу в определенной плоскости, например в плоскости, в которой лежат сами молекулы. Именно эти плоскости и образуют отдельные слои холестерика (рис. 2, б). А как могут быть «пристроены» друг к другу эти слои? Очевидно, что молекулы слоя 2 могут быть параллельны молекулам слоя 1 (речь идет об основных, плоских, участках молекул), если слои расположены друг от друга на расстоянии, примерно равном высоте отростков. В этом случае отростки не мешают молекулам оставаться параллельными. Если расстояние между слоями меньше высоты отростков, то векторы \vec{n}_1 и \vec{n}_2 не могут быть строго параллельны — мешают отростки. Поэтому между векторами \vec{n}_1 и \vec{n}_2 имеется малый угол α .

Таким образом, мы приходим к выводу, что несимметричные молекулы должны образовывать стопку нематических слоев, причем от слоя к слою молекулы должны поворачиваться на определенный угол α . В за-

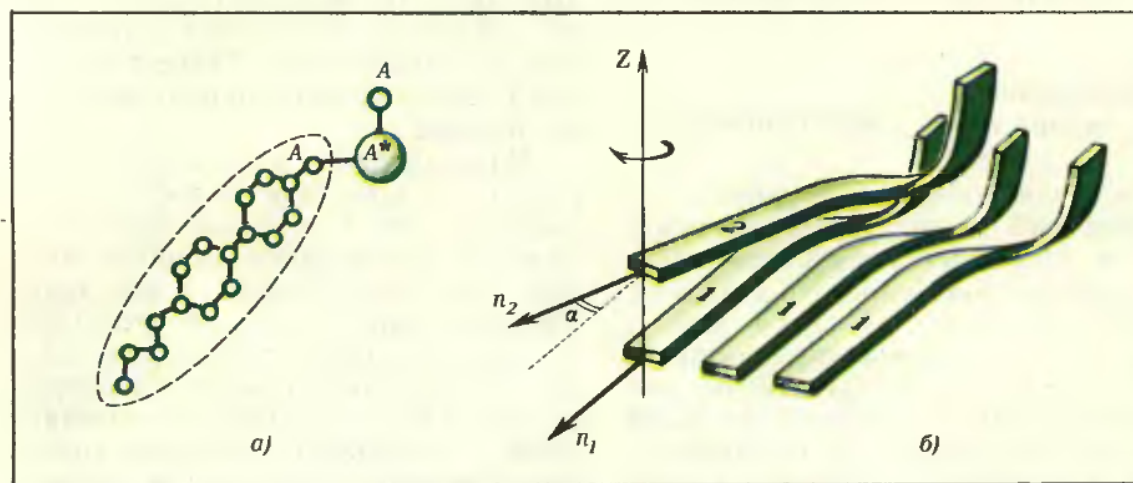


Рис. 2. Молекулы холестерика. а) атомная структура; б) ориентация в соседних слоях.

висимости от того, как изогнуты отростки отдельных молекул, холестерические спирали могут быть либо правыми, либо левыми. (Кстати, на рисунках 1, а и 2, б изображена левая спираль — продвигаясь вдоль оси спирали, мы видим, что молекулы поворачиваются своими длинными осями против часовой стрелки.)

Конечно, подобные рассуждения об устройстве холестерической жидкости — довольно грубые и приближенные, но они дают наглядное представление об особенностях структуры таких веществ. В этих рассуждениях можно пойти дальше и поинтересоваться, чему же равны угол α и шаг спирали h . Разумеется, эти величины — параметры вещества, состоящего из конкретных молекул. Но приближенно их можно оценить, если исходить из разумного предположения, что угол α тем меньше, чем меньше энергия взаимодействия отростков с основными участками молекул и чем больше взаимодействие плоских участков между собой. Поскольку, грубо говоря, в отросток входит примерно один атом, а в плоский участок — примерно 100 атомов, то отношение этих энергий взаимодействия составляет около 1/100. Соответственно, угол α примерно равен сотой доле радиана, то есть половине градуса. В свою очередь шаг спирали h при поперечном размере молекулы $a \approx 10 \text{ \AA}$ составляет несколько тысяч ангстрем, то есть сравним с длиной волны света в видимой части спектра. Мы увидим, что это чрезвычайно ценно.

Избирательное отражение света холестериками

Важнейший оптический эффект, наблюдаемый в холестерической жидкости, заключается в избирательном отражении света слоем холестерика. Холестерические плоскости, как и обычные кристаллические плоскости, могут отражать падающие на них волны. Волны, отраженные разными плоскостями, могут при интерференции и ослаблять, и усиливать друг друга. Если свет падает перпендикулярно плоскостям, то условие уси-

ления таково: между соседними эквивалентными плоскостями должно укладываться строго полволны падающего света. Из рисунка 1, б видно, почему так происходит. Мы хотим, чтобы колебания в волнах, отраженных от первой и второй плоскостей, происходили в одинаковых фазах, то есть значения электрического поля E в каждой точке и в любое время были одинаковы. При этом амплитуды E_0 обеих волн складываются — происходит усиление света. Так будет, если волна 2 (см. рис. 1, б), вошедшая в кристалл, на пути от первой ко второй плоскости и обратно отстанет от волны 1 ровно на длину волны λ . Но в холестерике такие плоскости находятся на расстоянии $h/2$ друг от друга (на этом расстоянии ось \vec{n} поворачивается на 180°). Поэтому условие усиления в данном случае есть $h/2 = \lambda/2$, или $h = \lambda$.

Свойство холестерика отражать свет с избранной длиной волны ($\lambda = h$) обуславливает соответствующую окраску вещества, которая зависит от шага холестерической спирали. А шаг спирали очень сильно зависит от температуры. Обычно вещество при высокой температуре (в изотропном состоянии) бесцветно, затем, в момент перехода в холестерик (при меньшей температуре), синеет (вспомним наблюдение Ф. Рейницера) и при дальнейшем понижении температуры последовательно приобретает все цвета спектра, от синего до красного. Это означает, что по мере охлаждения холестерической жидкости шаг спирали увеличивается, а при нагревании — уменьшается. Такое поведение холестерической спирали нетрудно объяснить.

Напомним, что в силу особенностей взаимодействия молекул с отростками оси \vec{n}_1 и \vec{n}_2 не могут образовать между собой слишком малый угол (как, скажем, в кристаллической решетке соседние атомы не могут сближаться на слишком малое расстояние, меньшее диаметра атома). Но с повышением температуры в результате тепловых колебаний молекул в каждом нематическом слое увеличивается разброс молекулярных ориентаций относитель-

но выделенного направления \vec{n} (как в кристалле увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов). Иными словами, оси отдельных молекул в нематическом слое оказываются не параллельными выделенному направлению \vec{n} . Поэтому при нагревании угол между осями \vec{n}_1 и \vec{n}_2 соседних слоев должен увеличиваться, чтобы тепловые колебания не приводили к критическому угловому сближению молекул (в кристаллической решетке при нагревании увеличивается среднее расстояние между атомами и наблюдается тепловое расширение тела). Увеличение угла α , характеризующего закручивание осей \vec{n} в пространстве, и вызывает уменьшение шага холестерической спирали по мере увеличения температуры.

Это замечательное явление лежит в основе широкого применения холестериков в качестве простых и эффективных термоиндикаторов для медицинской диагностики, отыскания повреждений в сложных электронных схемах, контроля температурного поля в лопатках турбин и т. п. Сейчас синтезированы холестерические вещества, в которых весь спектр цветов, от красного до синего, наблюдается при изменении температуры всего на 0,01 градуса, что говорит о большой чувствительности устройств на их основе.

Шаг холестерической спирали также очень чувствителен к содержанию примесей в холестерике, и поэтому эти вещества могут служить надежными индикаторами загрязнений в атмосфере.

Жидкие кристаллы — растворы

Жидкокристаллическое состояние можно получить и при растворении подходящих веществ в растворителе, например в воде, который сам по себе не образует жидкий кристалл. При этом получают самые разные жидкие кристаллы. Если молекулы растворяемого вещества имеют форму стержней — получается нематическая жидкость; если у стержнеобразных молекул имеются отростки — холестерическая жидкость. Можно получить и более сложные состояния.

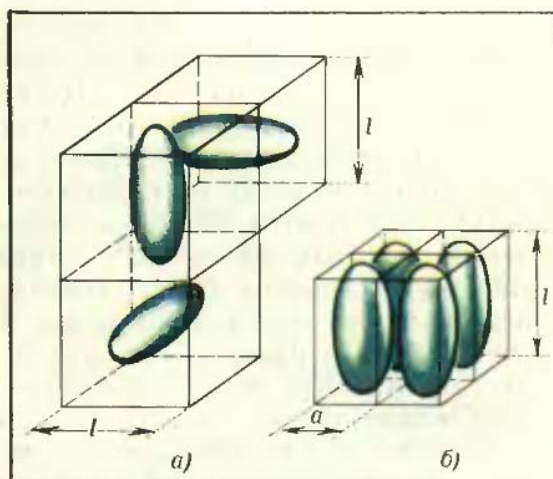


Рис. 3. Зависимость ориентации молекул от их плотности.

а) низкая плотность; б) высокая плотность.

В таких жидких кристаллах важную роль играют не только силы притяжения между молекулами, уже обсуждавшиеся нами, но и силы отталкивания молекул на близких расстояниях. Роль сил отталкивания можно наглядно представить себе следующим образом. В большом объеме при высокой температуре молекулы, например стержнеобразные, не подчиняются никакому ориентационному порядку, то есть поворачиваются в пространстве как угодно. Но чтобы при всевозможных поворотах молекулы не мешали друг другу, не задевали друг друга, надо каждой молекуле отвести в жидкости определенный объем. Этот объем представляет собой кубик с размером ребра, примерно равным длине молекулы l ; в пределах такого кубика с объемом l^3 молекула действительно может быть ориентирована как угодно (рис. 3, а).

Поместим теперь то же число молекул при той же температуре в меньший объем, то есть повысим плотность системы. В результате на каждую молекулу станет приходиться объем, меньший чем l^3 . Как будут размещаться молекулы в этом случае? Естественно, они смогут разместиться в меньшем объеме, если не будут поворачиваться как угодно, задевая друг друга, а займут более или менее параллельные положения. Если размер поперечного сечения молекул a заметно меньше l и на каждую молекулу приходится объем $\sim a^2 l$, то все молекулы должны быть

ориентированы одинаково, так как только в этом случае они не задевают друг друга (рис. 3, б). Но это может произойти лишь в случае очень высокой плотности. При средней плотности, когда на каждую молекулу приходится объем, меньший чем l^3 , но больший чем a^2l , ориентационный порядок будет, конечно, неполным, но все-таки заметным. И связан этот порядок с тем, что молекулы не могут из-за сильного отталкивания проникать друг в друга.

Плотность стержнеобразных молекул можно изменять без заметного изменения общего объема жидкости, когда такие молекулы растворяются в каком-нибудь обычном растворителе, например в воде. Повышая содержание воды в соответствующем растворе, мы получаем обычную неориентированную жидкость. При очень малом же содержании растворителя образуется нематическая или холестерическая жидкость, в зависимости от деталей структуры молекул. Обсуждавшиеся в предыдущей статье растворы полимерных молекул являются как раз такими нематическими жидкими кристаллами.

Работу клеток живого организма во многом определяют жидкие кристаллы — растворы, которые образуются из специальных молекул. Эти молекулы устроены более сложно. Их взаимодействие друг с другом и с молекулами растворителя характеризуется силами отталкивания и силами электростатического притяжения. Такая молекула схематически изображена на рисунке 4, а. Она состоит из небольшой головки, представляющей собой электрический диполь, и длинного незаряженного хвоста. Напомним, что молекулы воды — тоже электрические диполи. Противоположно заряженные концы диполей притягиваются друг к другу, и поэтому молекулярные головки притягивают воду. В то же время хвосты молекул химически устроены так, что они отталкивают воду, как молекулы жиров или воска.

Частично твердые жидкие кристаллы

Строение особых молекул, описанных выше, объясняет большое разнообразие структуры жидких кри-

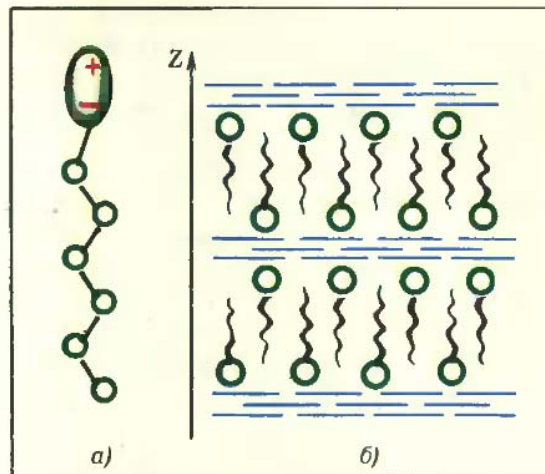


Рис. 4. Водный раствор — жидкий кристалл. а) дипольная молекула; б) стопка жидких слоев (смектик).

сталлов — растворов. Например, при определенной концентрации таких молекул в воде могут получаться жидкие кристаллы, в которых молекулы не только одинаково ориентируются, но и образуют жесткую кристаллическую решетку. Только эта решетка лишь отчасти похожа на обычную решетку твердого тела, периодическую в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Таких направлений в особых жидких кристаллах может быть только два или даже одно.

На рисунке 4, б изображена стопка слоев, образующихся при очень малой концентрации молекул в воде. Хвосты молекул как бы «прячутся» от воды за оболочками из дипольных головок. Вода является прослойкой между двойными слоями молекул. Стопка таких слоев образует кристаллическую решетку, периодическую только в одном направлении — вдоль оси Z. В этом направлении жесткость решетки почти такая же, как в твердом теле, в то время как в поперечных направлениях слои могут свободно скользить, то есть вдоль слоев система ведет себя как жидкость. Такая структура сродни мылу, поэтому такие жидкие кристаллы называются смектическими. Они похожи на холестерики своей слоистостью, но периоды решеток в этих двух случаях совершенно различны. В холестериках период составляет несколько тысяч ангстрем, а в смектиках —

несколько десятков ангстрем (что соответствует длине молекулы).

При определенной концентрации раствора возникает кристаллическая решетка, периодическая в двух направлениях. При этом дипольные молекулы собираются в жидкие столбики или «нити», которые, собственно, и образуют такую решетку, похожую на стопку карандашей (рис. 5, а). Подобные отчасти твердые кристаллы существуют не только в растворах. Ими могут быть и отдельные вещества, изменяющие свое состояние при изменении температуры. При этом обычно с понижением температуры состояния меняются в такой последовательности: обыкновенная жидкость — нематическая жидкость или холестерик — смектик — твердый кристалл. Долгое время не находили жидкокристаллических веществ с решетками, периодическими в двух направлениях, но недавно были обнаружены и они. На рисунке 5, б изображена такая решетка, образованная жидкими столбиками дискообразных молекул. Интересно, что в последнем случае существует и ориентационный порядок: плоскости дисков в столбике параллельны друг другу, хотя центры дисков располагаются совершенно хаотически вдоль оси жидкого столбика.

Структура жидких кристаллов — растворов имеет огромное значение для жизнедеятельности организма, например для циркуляции крови, переноса ею кислорода, функциониро-

вания клеток мозга, для работы разнообразных клеточных мембран. Такие мембраны часто имеют структуру типа изображенной на рисунке 4, б; дефекты этой структуры приводят к заболеванию организма. Образование холестерических и тем более смектических жидких кристаллов в крови вызывает сердечно-сосудистые заболевания. При неблагоприятной концентрации различных компонент в желчи образуются сначала неполностью твердые кристаллы, а затем и «камни». Эти примеры можно было бы продолжить. Вот еще два.

Первый пример связан с выражением «холестерин в крови», которым пользуются и врачи, и не специалисты, чтобы указать на заболевание, выражающееся в закупорке кровеносных сосудов. Это как раз тот случай, когда «хороший» (то есть с совершенной структурой) холестерический жидкий кристалл, образовавшийся в результате болезни, является плохим симптомом. Действительно, мы уже отмечали, что холестерик обладает хорошей текучестью только вдоль нематических слоев, в то время как в поперечном направлении он скорее походит на твердое тело. Поэтому, когда в кровеносном сосуде появляются кусочки холестерических спиралей, расположенные так, что поток крови должен протекать сквозь нематические слои, сопротивление этому потоку очень сильно возрастает — сосуд закупоривается.

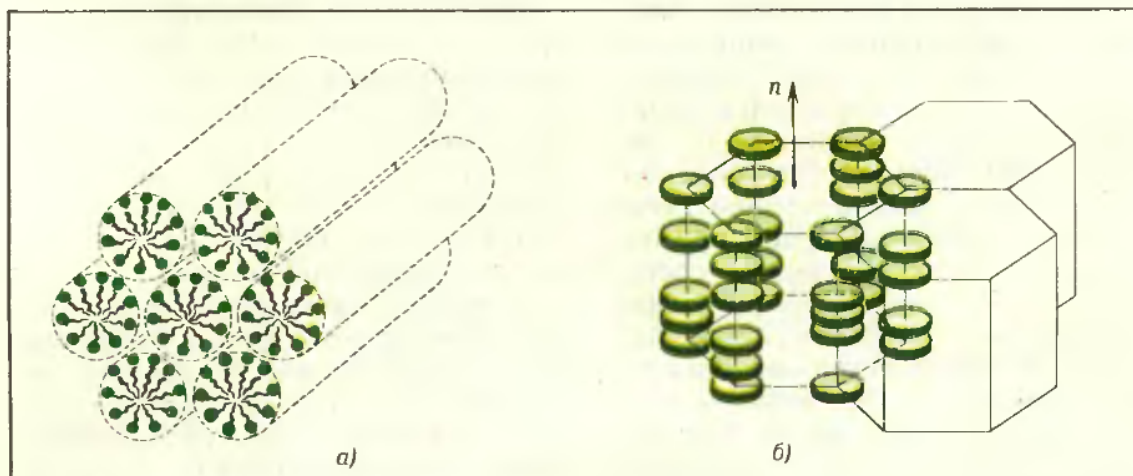


Рис. 5. Кристаллическая решетка, периодическая в двух направлениях. а) жидкие «нити» в растворе; б) жидкие «нити» из молекул-дисков.

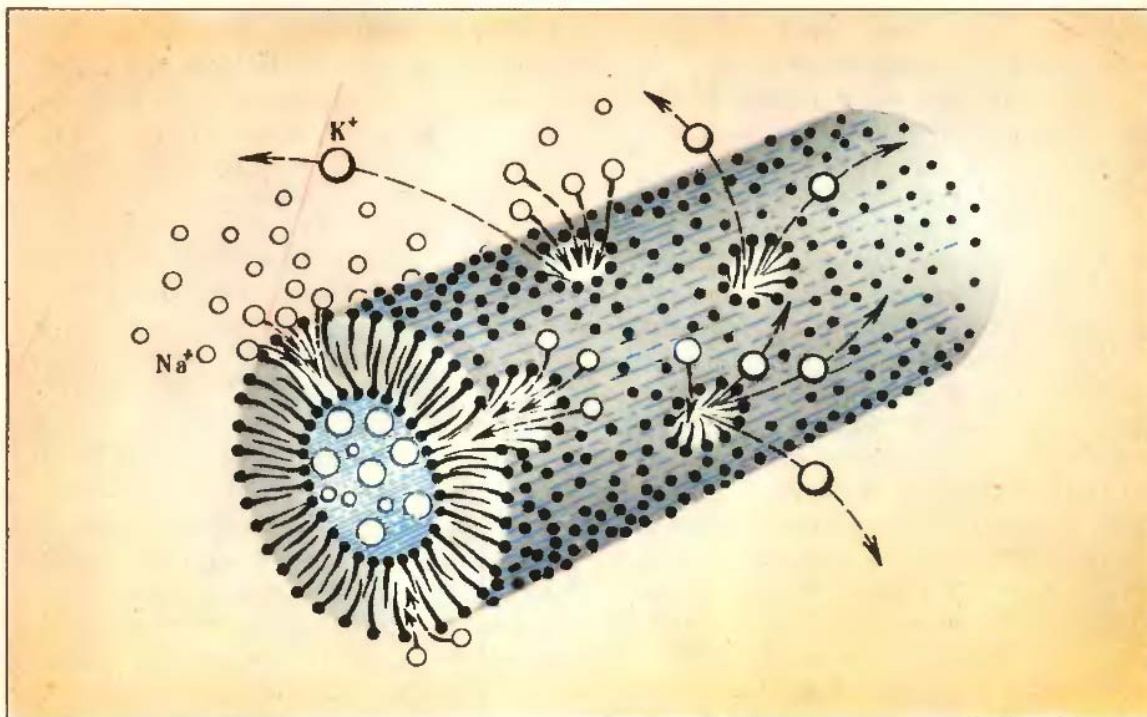


Рис. 6. Нервное волокно в состоянии возбуждения. Показаны «каналы» в жидкокристаллической оболочке, сквозь которые проходят ионы K^+ и Na^+ .

Другой пример — мембраны в нервных волокнах и в волокнах сердечной мышцы. В таких волокнах распространяются возбуждения, представляющие собой электрические импульсы. В волокне смектик в виде цилиндрической оболочки (мембраны) окружает канал с протоплазмой, хорошо проводящей электрический ток. Основная роль в распространении электрических импульсов принадлежит мембране. В состоянии покоя между наружной поверхностью волокна и протоплазмой существует разность потенциалов (около 0,1 В), вызванная различной концентрацией положительных ионов калия и натрия вне и внутри волокна. Внутри волокна ионов калия в 50 раз больше, а ионов натрия в 10 раз меньше, чем снаружи. Это связано с тем, что ионы калия гораздо легче проникают сквозь мембрану, чем ионы натрия. В возбужденном состоянии резко увеличивается натриевая проницаемость мембраны, причем поток ионов натрия внутрь клетки сначала выравнивает потенциалы, а затем заряжает протоплазму положительно. После этого начинает нарастать поток ионов калия наружу до восстановления первоначальной разности потенциалов.

Какую же роль здесь играет смектик? Есть основания полагать, что во время возбуждения молекулы с длинными хвостами поворачиваются в месте возбуждения на 90° и даже на 180° . Это сильно облегчает прохождение ионов сквозь смектический слой, так как на участке возбуждения смектик как бы расплавляется. Сквозь такие жидкие каналы в первую очередь проникают ионы натрия, имеющие небольшой диаметр; затем наступает очередь больших ионов калия (рис. 6). Процесс перехода ионов должен завершиться полным «залечиванием» смектической мембраны в данном месте. Тем временем возбуждение передается соседнему участку мембраны, на котором повторяется тот же процесс. В результате электрические колебания распространяются по нервным волокнам и в сердечной мышце (так же, как это происходит в кабеле).

Хочется подчеркнуть, что здесь мы только прикоснулись к проблеме, которая еще далеко не решена, но путь решения, несомненно, проходит через изучение жидкокристаллического состояния вещества.