

РІДКІ КРИСТАЛИ В ТЕРМОГРАФІЇ

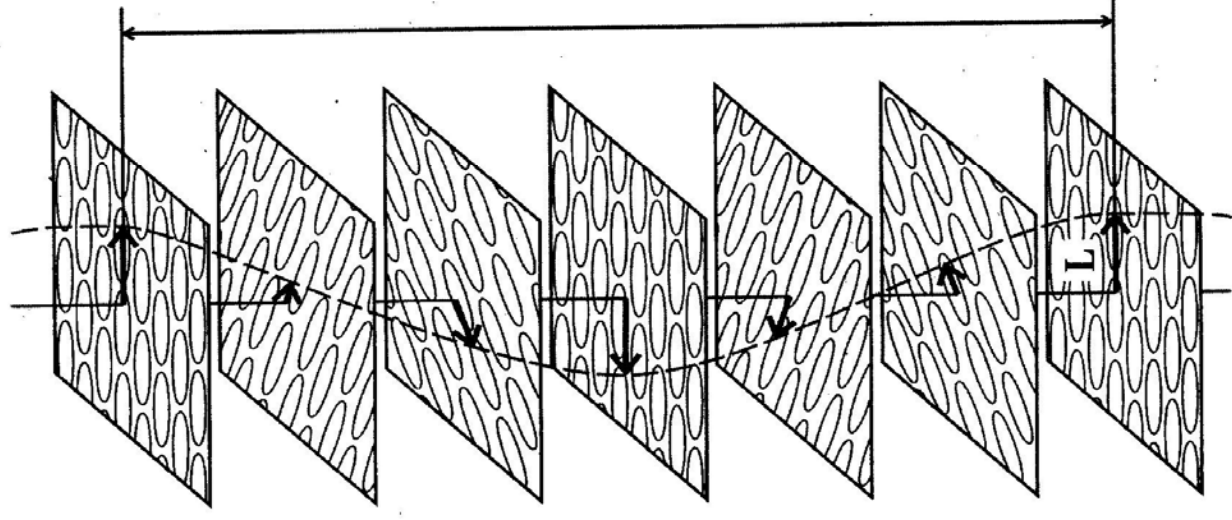
Микола ГРИЦЕНКО, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та астрономії Національного університету «Чернігівський колегіум» ім. Т. Г. Шевченка

В останні декілька десятиріч широко застосовуються в новітніх технологіях нові функціональні матеріали – рідкі кристали. Вони стали відомі широкому загалу завдяки дисплеїним технологіям, зокрема сучасному телебаченню [1; 2]. Менш відоме застосування рідких кристалів як індикаторів для вивчення температурних полів – у термографії. Рідкокристалічна термографія – це візуалізація температурних полів об'єктів з використанням спектральних оптичних властивостей рідких кристалів.

Рідкі кристали – це органічні речовини, що поєднують у собі характерні властивості рідини (текучість) і твердого кристала (анізотропія фізичних властивостей). Завдяки двоїстості властивостей їм притаманна надзвичайно висока чутливість до зовнішнього впливу: дії електричного або магнітного полів, температури тощо. Рідкі кристали трапляються серед органічних речовин, молекули яких мають яскраво виражену видовжену форму. Через те в рідкокристалічному стані молекули зберігають часткову впорядкованість, переважно орієнтаційну: вони в межах макроскопічного об'єму мають однакову орієнтацію, не втрачаючи при цьому здатності поступально переміщуватись, як у звичайній рідині. Рідкі кристали з таким типом упорядкованості називають нематичними рідкими кристалами (нематиками) [1; 3].

Холестеричні рідкі кристали. У термографії використовують т. зв. холестеричні рідкі кристали (холестерики). Їхня молекулярна впорядкованість на молекулярних відстанях (сотні ангстрем) нічим не відрізняється від упорядкованості молекул нематиків. Проте у них напрямки важкої орієнтації молекул (директор L) за уявного переміщення вздовж певного напрямку системно змінюється: структура

у просторі закручується, утворюючи т. зв. холестеричну спіраль з кроком P (мал. 1). Холестерик іноді вважають різновидом нематиків зі спіральним закрученням надмолекулярної структури.



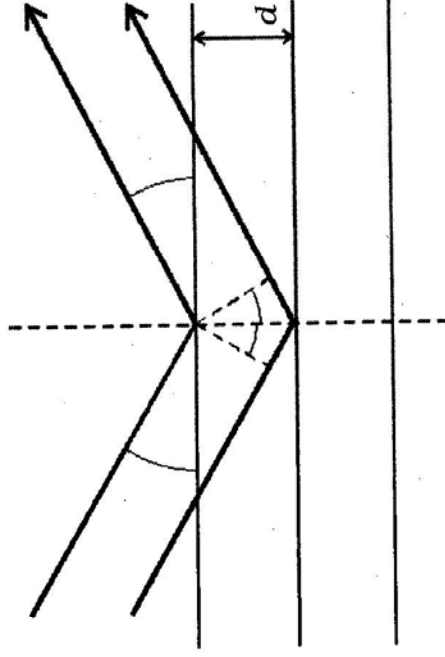
Мал. 1. Розташування молекул у холестериках

ближчо до монокристалічних зразків. Планарну текстуру одержують на опорних поверхнях спеціальною обробкою останніх (наприклад, нагиранням тканиною або косим напиленням) [1]. У планарній текстурі директор холестерика орієнтується паралельно опорним поверхням, а вісь холестеричної спіралі напрямлена перпендикулярно до поверхонь. Планарна текстура є прозорою й має яскраве райдужне забарвлення, колір якого залежить від температури.

Селективне відбивання світла холестериком. Доведено, що селективне відбивання світла від холестерика має дифракційну природу. Наочну й чітку фізичну інтерпретацію цього явища забезпечує метод Вульфа – Бреґга, що добре справджується під час вивчення дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці твердих кристалів. Унаслідок взаємодії світла з холестеричною спіраллю відбувається дифракція світла на складній періодичній просторовій структурі. Якщо період спіралі відповідає видимому діапазону довжин хвиль, то це явище спостерігається у видимому оптичному діапазоні; його називають селективним відбиванням світла.

Розглянемо дифракцію світла на зразку холестерика, що має вигляд плоскопаралельної пластинки з віссю спіралі, перпендикулярною до поверхні (планарна текстура). Для холестерика суттєвим є періодичне повторення неоднорідності середовища внаслідок періодичної зміни анізотропної діелектричної проникності. Відомо, що причиною розсіювання світла може бути будь-яка неоднорідність. Однак якщо ці неоднорідності повторюються регулярно через період d , то існують напрямки, в яких дифраговані промені підсилюються. Ці напрямки можна знайти, скориставшись методом Вульфа – Бреґга (мал. 3).

У монокристалі холестерика з планарною текстурою можна виокремити паралельні площини, що проходять крізь квазінемагнітні шари з однаковими значеннями діелектричної проникності. Між двома сусідніми площинами з однаковим є розташований шар холестерика, повторенням якого вздовж нормалі можна забудувати весь монокристал. Уздовж нормалі



Мал. 3. Дифракція світла на холестеричній структурі

має місце періодичний розподіл діелектричної проникності ϵ з періодом d , який можна назвати міжплощинною відстанню. Максимум дифрагованого світла спостерігається за умови складання хвиль в однакових фазах. Із мал. 3 видно, що різниця ходу променів, відбитих від відповідних елементів сусідніх шарів, дорівнює $2d\sin\theta$, а отже, дифракційний максимум відповідає умові Вульфа – Бреґга:

$$2d\sin\theta = k\lambda, \quad (1)$$

де $\theta = (\pi/2) - \varphi$ (φ – кут падіння); k – ціле число; λ – довжина світлової хвилі в холестерика.

Згідно з умовою (1) дифракційне відбивання монохроматичного світла відбувається лише за певних кутів θ . Якщо ж на холестерик падає біле світло, то за фіксованого кута, θ дифракційного відбивання зазнає світло лише певної довжини хвилі, тобто певного кольору. За нормального падіння білого світла ($\theta = \pi/2$) дифракційного відбивання зазнає світло за умови $\lambda = 2d$, або $\lambda = P$, де P – крок холестеричної спіралі. Тобто в разі освітлення холестерика білим світлом колір дифракційно відбитого світла визначається кроком холестеричної спіралі P , тому поверхня освітленого білим світлом холестерика має яскраво забарвлений вигляд.

З підвищенням температури крок спіралі зменшується (див. мал. 2). Зменшується при цьому і довжина хвилі дифракційно відбитого світла, що проявляється у зміні забарвлення холестерика зі зміною температури. Колір холестерика під час на-

гівання змінюється від червоного до фіолетового, «пройшовши» всі кольори видимого діапазону.

Зазначимо, що метод Вульфа – Брегга лише приблизно описує селективне відбивання. Зокрема, він не пояснює особливості поляризації дифракційно відбитого світла. Строге теоретичне пояснення селективного відбивання світла наводиться в електромагнітній теорії поширення світла через періодичну структуру холестерика, хоча в цій теорії треба також зважати на дифракційну природу явища.

Явище селективного відбивання світла застосовується на практиці, у процесах, пов'язаних переважно з вимірюваннями температури. На ньому ґрунтується фізична суть рідкокристалічної термографії.

Рідкокристалічні термоіндикатори в термографії. Найважливіші характеристики холестериків, пов'язані з вимірюванням температури, є такими: температурний діапазон існування рідкокристалічної фази, робочий температурний діапазон селективного відбивання світла у видимій ділянці спектра і крутизна кривої залежності кроку гвинта від температури $P(T)$. Ці характеристики визначають, зокрема, інтервал вимірюваних температур і чутливість методу. Потрібні характеристики холестериків можна одержати, використовуючи багатокомпонентні суміші ефірів холестерину, які називають термоіндикаторами.

У рідкокристалічній термографії використовують лише багатокомпонентні суміші рідких кристалів – термоіндикатори. Чутливість термоіндикаторів до зміни температури та робочий температурний діапазон селективного відбивання світла залежать від складу суміші. Варюючи склад суміші, створюють термоіндикатори з потрібними характеристиками.

Молекули холестериків, що мають одну кову хімічну будову, уможливають утворення в рідкокристалічній фазі двох ізомерних модифікацій – правої та лівої. Тому спіралі таких холестериків будуть умовно правими та лівими. Більшість ефірів холестерину мають ліву спіраль, однак холестерилхлорид, наприклад, має праву спіраль. Через те холестерилхлорид часто використовують у сумішах з естерами холестерину протиляжної спіральності для приготування термоіндикаторів з регульованим

кроком спіралі. Варюючи склад суміші ізомерів холестериків різного знака, створюють термоіндикатори з потрібними характеристиками (розмір кроку спіралі, її знак тощо). Знак спіралі визначається тим ізомером, якого більше міститься в суміші. Такі загальні принципи створення термоіндикаторів, що їх використовують у рідкокристалічній термографії.

Розглянемо докладніше фізичну суть рідкокристалічної термографії. Оптичні властивості холестериків перебувають у прямій залежності від кроку P холестеричної спіралі, значення якого сильно залежить від температури: крок спіралі зменшується з підвищенням температури (див. мал. 2). На досліді зміна кроку спіралі означає зміну кольору холестерика внаслідок бреггівського відбивання світла, якщо інтервал селективного відбивання потрапляє у видиму ділянку спектра. Падаюче біле світло після дифракційного відбивання від холестерика стає кольоровим, і кожній температурі відповідає свій колір.

Холестерик фактично перетворює невидимі теплові поля на видимі, візуалізуючи невидиму «температурну картину» в кольорову видиму картину. Цю властивість зручно використовувати для вимірювання розподілу температур на поверхні зразка. Різниця температур між деякими точками на поверхні виявляється як зміна в кольорі. У цьому полягає фізична суть рідкокристалічної термографії з використанням термоіндикаторів.

За відтінками кольорів термоіндикаторів можна відрізнити десяті й навіть соті частки градуса. Чутливість до зміни температури визначається крутизною кривої залежності кроку гвинта від температури $P(T)$, яка, в свою чергу, залежить від складу суміші.

Для виготовлення термоіндикаторних сумішей використовують велику кількість хіральных систем. Найчастіше це естери холестерину. Змішуючи у різних комбінаціях і пропорціях ці компоненти в суміші, можна одержати термоіндикатори, що змінюють колір від червоного до фіолетового в межах температурного інтервалу від часток до десятків градусів. На основі естерів холестерину, а також високотемпературних холестериків створено велику кількість сумішей з різною температурною чутли-

вістю, що перекривають інтервал температур від -20°C до $+280^{\circ}\text{C}$. Наприклад, трикомпонентні термоіндикатори на основі холестерилпеларгонату, холестерилолеату і холестерилвалеріату в різних співвідношеннях у суміші перекривають діапазон температур від 28 до 41°C , тому їх можна використовувати в медичній діагностиці.

Для зручності використання рідкокристалічних термоіндикаторів у термографії й поліпшення їх ресурсу та експлуатаційних характеристик розроблено плівкові термоіндикатори, в яких термоіндикаторна суміш капсульована у тверді й прозорі полімерні плівки, наприклад, з полівінілового спирту.

Термоіндикаторна плівка має шарувату структуру. Сама суміш міститься в мікрокапсулах розміром $10\text{--}40$ мкм, рівномірно розподілених по об'єму полімерної плівки. Для забезпечення контрасту кольорового зображення один бік плівки чорнять тонким шаром газової сажі, диспергованої у полівінілового спирту. Чорний шар відіграє роль екрана, який поглинає світло, що проходить крізь рідкий кристал, і має протилежну колору поляризацію щодо поляризації відбитого променя. Другий бік плівки для захисту її від атмосфери покривають прозорим підшаром чистого полівінілового спирту, що значно поліпшує ресурс плівкових термоіндикаторів. Вони витримують десятки тисяч циклів «нагрівання – охолодження» і працюють упродовж років.

Найчастіше використовують т. зв. контрактний метод рідкокристалічної термографії, в якому термоіндикаторну плівку наносять безпосередньо на досліджувану поверхню й у разі освітлення її білим світлом фіксують двовимірну картину розподілу кольорів на поверхні, що відповідає розподілу температури. Температурна чутливість цього методу перевищує $0,1^{\circ}\text{C}$, а роздільна здатність дорівнює приблизно 10 ліній/мм. Контактні методи термографії використовують у медицині, для неруйнуючого контролю технічних виробів, у термометрії.

Рідкокристалічна термографія у медичній діагностиці. У медичній галузі рідкокристалічна термографія слугує для додаткового об'єктивного і досить ефективного методу діагностики деяких захворювань людини.

Температура тіла людини – один із основних показників життєдіяльності організму, тому засоби її вимірювання мають важливе значення для медицини. У людини досить досконалою є терmostабільність завдяки біохімічним процесам, якими управляє центральна нервова система. Температура тіла людини надає непряму інформацію про стан організму. Будь-які відхилення температури тіла від норми сигналізують про наявність патологічних процесів у організмі, тому розподіл температури на поверхні тіла людини є важливою характеристикою її життєдіяльності.

Його вивчення має важливе значення для практичної медицини та наукових досліджень. Незважаючи на індивідуальні особливості, розподіл поверхневої температури у здорової людини має свої закономірності, й головна з них – симетрія. У здорових людей температура шкіри розподілена симетрично відносно середньої лінії. За наявності уражених патологією ділянок її розподіл помітно порушується, причому найбільші зміни температури спостерігаються над ними.

Температура різних ділянок поверхні тіла визначається рівнем обмінних процесів, місцевим кровообігом і різницею в теплопровідності тканин. Дослідження свідчать, що в порушенні симетрії розподілу температури важливу роль відіграють такі чинники: місцевий розлад кровообігу (травми, тромбоз, склероз судин); деякі структурні зміни судинної системи (вроджені аномалії, судинні пухлини тощо); порушення венозного кровообігу (застій, зворотний потік крові за недостатності клапанів вен); локальні зміни теплопровідності тканин (зони запалення, пухлини, ущільнення, зміна вмісту жиру тощо).

Дослідженням розподілу температури на поверхнях об'єктів займається окремий науковий напрям – термографія. Її досягнення широко використовують у медицині. Температурні поля людського тіла вивчають за допомогою різних технічних засобів, найвідомішими з яких є термографи і тепловізори. Більшого поширення у медичній практиці набули тепловізори – перетворювачі інфрачервоного випромінювання на видиме. Це прилади дистанційної дії

дуже високої чутливості. Вони дають змогу за тепловим випромінюванням одержувати видиме зображення об'єктів, розташованих на відстані 10 – 15 км з температурою поверхні, що відрізняється від температури навколишнього середовища менш ніж на 1 °С. Тепловізори виявляють різницю температур до 0,1 °С окремих ділянок людського тіла. Їх використовують під час діагностики пухлин, опіків, обморожень тощо. Проте тепловізори – це стаціонарні, громіздкі й дорогі установки, що мало доступні для звичайних клінік.

Рідкокристалічна термографія за чутливістю і роздільною здатністю не поступається тепловізорам. Водночас вона проста в реалізації, дешева і доступна навіть для невеликих лікувальних закладів. Як об'єктивний метод вона забезпечує оперативну можливість візуалізації великої поверхні тіла, нешкідлива для пацієнтів і дає змогу вимірювати розподіл температури шкіри людини навіть у польових умовах, наприклад під час масових профілактичних обстежень людей. Результати рідкокристалічної термографії легко документуються (фотографуванням, замальовками, замірами).

Методика застосування рідкокристалічних термоіндикаторів у медицині така. Перед проведенням процедури хворий перебуває у приміщенні протягом 10 ÷ 15 хв з оголеною для обстеження ділянкою тіла. Її обробляють етером (спиртом). Для поліпшення контрасту кольорової картини на тіло людини наносять чорний «екран», для чого використовують суміш полівінілового спирту і сажі або чорну туш. Після висихання підкладки (для прискорення висихання можна використати калорифер) на неї м'яким пензликом або пульверизатором наносять тонкий шар термоіндикаторної суміші. Температурний інтервал суміші визначають за допомогою електротермометра: в декількох точках вимірюють температуру шкіри. Термоіндикаторна плівка реагує на температуру тіла змінює колір, і її розподіл візуалізується безпосередньо на тілі людини. Одержаний кольоровий малюнок документується зазвичай фотографуванням. Нанесену на тіло плівку знімають тампоном, змоченим у спирті або етері.

Технологія рідкокристалічної термографії значно спрощується в разі використання термоіндикаторних плівок, особливо якщо ці плівки еластичні. Спеціально для медицини розроблено набори термоіндикаторних плівок із необхідними інтервалами температур. Кожна плівка з набору в межах певного інтервалу температури (приблизно 2 °С) змінює колір від червоного до синього. Такі набори плівок серійно випускають зарубіжні фірми.

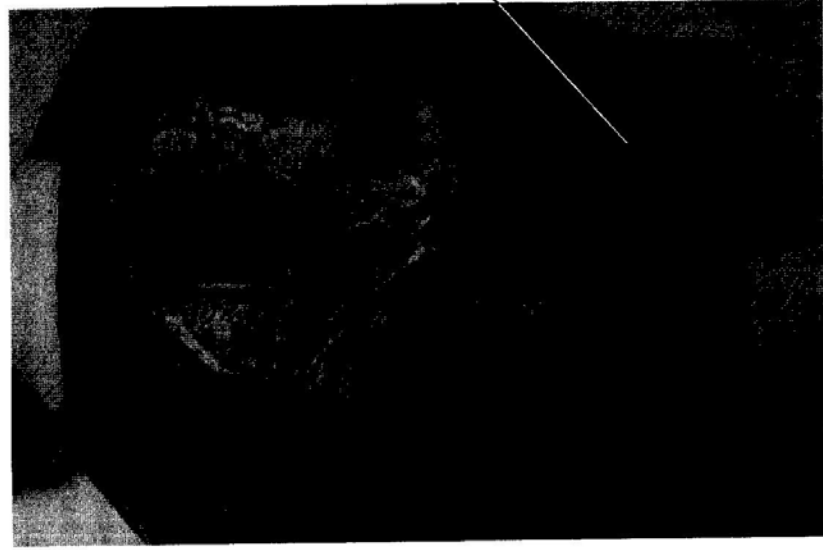
Термоіндикатор дає змогу визначити різницю температур між температурою шкіри над патологічною зоною і навколо неї. Вона для різних захворювань коливається від часток градуса до декількох градусів. Порівнюючи різницю температур, можна виявити патологічні зміни. На основі аналізу термограм роблять висновок про місце розташування, розміри, форму і структуру зон підвищеної температури. Наприклад, за «малюнком температури» над пухлиною можна встановити границю патологічної зони, що має велику цінність для хірурга у визначенні розмірів зони хірургічного втручання.

Кольорова термографія дає змогу відстежувати динаміку перебігу патологічних процесів і динаміку лікування, наприклад спостерігати за станом трансплантованих тканин та їх приживанням. За кольоровою картою можна встановити схему розташування кровоносних судин і їх стан, виявити патологічні зміни судин, а також визначити ефективність дії судинно-активних препаратів (наприклад, судинорозширювальних).

Рідкокристалічну термографію використовують у хірургії, онкології, педіатрії, урології, офтальмології, стоматології, гінекології, травматології, ортопедії та інших медичних галузях. Застосування кольорової термографії у педіатрії засвідчило, що під час діагностики дітей вона ефективніша, ніж дорослих, оскільки в дітей відстань від ураженого органу до поверхні тіла менша, а теплопровідність тканини більша. Термографію застосовують у пологових відділеннях для визначення положення плоду, а також для контролю за станом немовлят, які перебувають у стерильних камерах. Термографічні плівки з дібраним температурним режимом наклеюють на лоб, живіт і ноги немовляти, і медична сестра, пере-

буваючи на відстані, має змогу стежити за температурою тіла немовляти. Найчастіше термографією користуються в онкології – для ранньої діагностики раку молочної залози. Метод кольорової термографії дає змогу скласти уявлення про теплову структуру пухлини. Локальну зміну температури за такого захворювання пов'язують із розширенням асиметричних судин, що лежать близько до поверхні шкіри. У випадку раку молочної залози різниця температур становить 2,8 °С. Над доброякісною пухлиною ця різниця дорівнює 1 °С.

За допомогою рідкокристалічних термоіндикаторів проводили обстеження хворих, у яких були патології вен і артерій, остеомиєліт, гнійні захворювання кисті і пальців, обмороження, опіки, доброякісні та злоякісні пухлини різної локалізації, абсцеси, флегмони, гострі захворювання органів черевної порожнини, запалення легень, кістковий туберкульоз та інші захворювання. Приклад кольорової термограми тіла людини показано на мал. 4.



Мал. 4. Рідкокристалічна термограма задньої поверхні грудної клітини в разі гострої правосторонньої пневмонії
(1 – зона підвищеної температури, насичений синій колір)

Застосування холестериків у техніці. Термоіндикатори використовують у дефектоскопії технічних виробів для виявлення різноманітних структурних неоднорідностей типу тріщин, раковин або сторонніх включень у виробі. Для цього на поверхню досліджуваного виробу наносять термоіндикаторну плівку, а в об'ємі виробу створюють стаціонарний тепловий потік у напрямку, перпендикулярному до площини плівки. Тепловий потік може створюватися повітряним нагріванням й охолодженням або спеціальним електричним нагрівником з рівномірно розташованими на поверхні провідниками струму. Структурні неоднорідності виробу спричиняють неоднорідності теплового потоку, що виявляються на плівці у вигляді «тіні» в кольоровому зображенні. За цим методом досліджували великогабаритні деталі літака «Бойнг», контролювали якість сплавів металевих або пластикових листів, перевіряли однорідність теплоізоляції діелектриків тощо.

Рідкокристалічні термоіндикатори використовують у діагностиці виробів мікроелектроніки для виявлення місць локального перегрівання, коротких замикань, витоку струмів та інших пошкоджень інтегральної схеми. Температурні градієнти на поверхні виробу призводять до зміни кольору термоіндикатора, що його попередньо нанесли на неї. У такий спосіб виявляють дефекти виробів мікроелектроніки.

Рідкокристалічні термоіндикатори використовують в авіакосмічній техніці під час випробувань надзвукової авіаційної та ракетної техніки. Для цього поверхню моделі покривають термоіндикаторною плівкою, що під час обдування повітрям в аеродинамічній трубі створює двовимірну кольорову картину розподілу температури на всій поверхні. Цим методом виявляють зони перегрівання під час руху літаків і ракет в атмосфері з надвеликими швидкостями.

Властивості рідкокристалічних термоіндикаторів використовують для перетворення інфрачервоного (ІЧ) світла та надвисокочастотного (НВЧ) електромагнітного випромінювання на видиме світло. Для цього ІЧ- (НВЧ-) зображення фокусують на спеціальній поглинальній екран із нанесеним на нього термоіндикатором. Інфрачервоне

світло (НВЧ-випромінювання) нагріває окремі ділянки екрана, що реєструється термоіндикаторною плівкою. Зчитуюче біле світло фіксує зміни кроку холестеричної спіралі у вигляді кольорової видимої картини, що відповідає інфрачервоному (НВЧ) зображенню. Цей метод дистанційний і використовується для візуалізації випромінювання ІЧ-лазерів, наприклад під час їх юстування, а також вивчення розподілу НВЧ-випромінювання в перерізі пучка. Аналогічно можна візуалізувати також акустичні поля, тобто поля випромінювачів звуку.

Великого поширення набули побутові термометри на холестеричних рідких кристалах (мал. 5). Вони складаються з окремих вікон у вигляді цифр, у які вставляють термоіндикаторні плівки, кожна з яких має певний колір, наприклад зелений, лише за своєї температури в межах дуже вузького ($\approx 1^\circ\text{C}$) температурного інтервалу. У разі зміни температури висвічується лише та цифра, що відповідає цій температурі. Рідкокристалічні термометри зручні в користуванні й абсолютно безпечні для споживача.

Рідкі кристали в демонстраційному експерименті. Межі практичного використання рідких кристалів розширюються під час використання їх у модифікованих фізичних демонстраціях, в яких традиційні термометри було замінено термоіндикаторними плівками. З використанням рідкокристалічних термоіндикаторів зроблено шкільні демонстрації, що надають наочності явищу теплопровідності твердих тіл, ілюструють різну теплоємність матеріалів, візуалізують випромінювання, поглинання й фокусування ІЧ-променів тощо. Особливою оригінальністю вирізняються демонстрації теплової дії електричного струму на провідники з різних матеріалів,

а також нагрівання масивних провідників вихровими струмами у високочастотному електромагнітному полі (струмами Фуко). При цьому підвищується не лише наочність демонстрацій, а й емоційне сприйняття учнів, що важливо для активізації навчального процесу.

Специфічне застосування термоіндикаторних плівок запропонував підприємець із США, який виготовив і розмножив ювелірні вироби зі змінним забарвленням каменю, розрекламувавши їх як «персні настрою». Камінь на персні має властивість непервно змінювати колір після надання його на палець: м'який коричневий відтінок починає відливати спочатку рубіном, потім бурштином (янтарем) і смарагдом. Проте зміна кольору жодним чином не стосується зміни настрою людини. Секрет феномена полягає в тому, що під огранованою вставкою гірського кришталю розміщують тонку термоіндикаторну плівку, яка реагує на найменші коливання температури змінює свого кольору. Рідкий кристал у цьому виробі капсульований у тонку полімерну плівку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Г р и ц е н к о М. І. Фізика рідких кристалів : навч. посіб. / М. І. Гриценко. – К. : Академія, 2012. – 272 с.
2. Г р и ц е н к о М и к о л а. Рідкі кристали в телебаченні / М. І. Гриценко // Фізика та астрономія в рідн. шк. – № 5. – 2017. – С. 24 – 32.
3. Г р и ц е н к о М и к о л а. Фізика рідких кристалів / М. І. Гриценко // Фізика та астрономія в шк. – № 4. – 2008. – С. 35 – 40.

Мал. 5. Рідкокристалічний термометр