

Фізика рідких кристалів

Микола ГРИЦЕНКО

Фізика рідких кристалів набула розвитку переважно в другій половині ХХ ст. і є одним з наймолодших розділів сучасної фізики. На даний час — це досить розвинута галузь фізики, досягнення якої широко застосовуються в науці, техніці, біології і медицині. Створена сучасна технологічна база для промислового виготовлення рідкокристалічних виробів і синтезовано тисячі нових рідкокристалічних сполук для їх удосконалення. Вже сьогодні промисловість випускає різноманітні вироби на основі рідких кристалів, найвідоміші з яких — дисплеї персональних комп'ютерів, ноутбуків, екрани плоских телевізорів, інформаційні табло в авто- та авіапромисловості, інші засоби відображення інформації. За своїми експлуатаційними характеристиками вони не лише конкурують з електронно-променеви́ми трубками та напівпровідниковими світлодіодами, а в багатьох аспектах є незамінними. Оцінений на 2005 р. ринок рідкокристалічних дисплеїв становить 46 млрд доларів США.

Рідкі кристали в наш час інтенсивно досліджуються в багатьох наукових закладах як універсальні функціональні матеріали для сучасних електрооптичних перетворювачів та як носії спеціфічних фізичних властивостей проміжної фази між твердою і рідкою. Водночас у сучасній школі, як загальноосвітній, так і вищій, недостатньо придляється уваги вивченню фізики рідких кристалів. Сьогодні важко уявити освічену людину, а тим більше вчителя фізики чи інженера, який не був би ознайомлений з фізикою цих унікальних матеріалів. Саме ознайомлення з фізикою рідких кристалів учителів фізики та учнів загальноосвітніх шкіл є метою цього огляду.

Основні уявлення про рідкокристалічний стан речовини

Із законів термодинаміки випливає загальноприйняте на сьогодні уявлення про два стани сконденсованої речовини: твердий і рідкий. Ці самі закони передбачають існування перероджених рідин, які, по суті, є твердими рідинами (скло та інші аморфні речовини). Аморфна речовина — це тверде тіло зі структурою рідини, що практично не викликає заперечень. Але до вживання терміна «рідкий кристал», який є антиподом аморфної речовини (рідина зі структурою кристала), фізики тривалий час не були

психологічно готові. Тому існування рідких кристалів було визнано лише через декілька десятиліть від часу їх відкриття.

Рідкі кристали — це речовини, які поєднують у собі водночас властивості рідини і твердого кристала. Вони, як звичайні рідини, текучі, набувають форми посудини, втягуються в капіляри і водночас мають анізотропію фізичних властивостей, характерну для твердих кристалів. Окрім того, рідким кристалам притаманні специфічні властивості, яких не мають ні тверді тіла, ні звичайні рідини.

Стан речовини з описаними двоїстими властивостями називають *рідкокристалічним, мезоморфним*, або просто *мезофазою*, що означає проміжну фазу (від лат. мезос — проміжний). Хоча найуживанішим терміном для означення цього стану речовини є *рідкий кристал*, уживають й інші назви: текучий кристал, анізотропна рідина. Речовини, здатні утворювати рідкокристалічну фазу (мезофазу), називають мезогенами. Отже, рідкокристалічний стан не є універсальним для всіх речовин. Мезогени трапляються серед органічних речовин, молекули яких мають яскраво виражену анізотричну форму (видовжену чи плоску), тому характер їх розташування в просторі визначається не лише трансляційною, а й орієнтаційною впорядкованістю. Періодичне розміщення центрів мас молекул та однакову відповідно далеким *трансляційним* та далеким *орієнтаційним* порядком.

Рідкі кристали поділяються на дві групи: *термотропні* й *ліотропні*. До першої групи входять органічні речовини, які утворюють мезофазу при плавленні твердого кристала. Вони існують у певному інтервалі температур. Друга група рідких кристалів утворюється при розчиненні деяких органічних речовин у полярних розчинниках, існує в певному інтервалі концентрацій. Найбільш вивчені та широко застосовуються в техніці термотропні рідкі кристали. Ліотропні рідкі кристали досить поширені в живих організмах, тому більше вивчаються в біофізиці та біології.

Термотропну мезофазу можна одержати, наприклад, плавленням деяких твердих молекулярних кристалів у пробірці. При цьому утворюється мутна, оптично неоднорідна рідина, яка є неорієнтованим рідким кристалом (полікристалом), що складається з великої кіль-

кості мікрокристаліків зі спонтанною оптичною анізотропією, оптичні осі яких безладно орієнтовані в просторі. Але спостерігати рідкі кристали найзручніше в поляризованому світлі, наприклад використавши поляризаційний мікроскоп. Досліджуваній препарат для таких спостережень розміщують між предметним і покривним скельцями (у плоский капіляр), забезпечивши можливість його нагрівання. У процесі нагрівання мезогену на предметному столику поляризаційного мікроскопа можна спостерігати за перебігом фазових переходів. При спостереженні в поляризаційній мікроскоп при схрещених поляризаторі та аналізаторі рідкий кристал має вигляд різних яскраво забарвлених картинок, які називають *текстурами*. Твердий кристал при такому спостереженні легко відрізнити від рідкого за текучістю останнього й овальністю його форм. За виглядом текстур виявляється можливість класифікувати рідкі кристали.

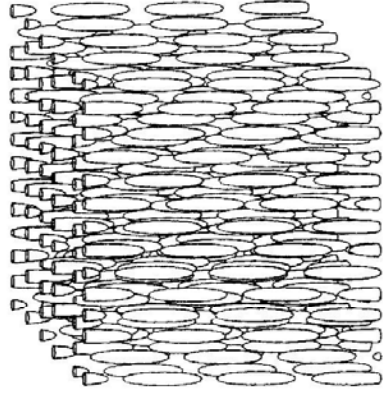
Спеціальною обробкою твердих поверхонь, які обмежують рідкий кристал, можна одержати рідкий монокристал, в якому має місце однорідна орієнтація молекул по всьому об'єму. Такий монокристал є оптично однорідним, практично прозорим одноосовим середовищем, в якому оптична вісь збігається з напрямком переважної орієнтації молекул. Цей напрям визначається одиничним вектором L , який називають *директором*. Лише в таких зразках виявляється анізотропія фізичних властивостей рідких кристалів і найвиразніше — подвійне променезаломлення.

Анізотропія фізичних властивостей рідких кристалів (механічних, електричних, магнітних, оптичних та інших) є наслідком певної впорядкованості в розташуванні молекул у просторі. Класифікація мезофаз, пов'язана з типом упорядкованості молекул, була проведена за їх текстурами, які спостерігаються в поляризаційній мікроскоп, і підтверджена рентгеноструктурними методами. За цією класифікацією групу термотропних рідких кристалів становлять нематичні (НРК), холестеричні (ХРК) і смектичні (СРК). Їх ще називають відповідно нематіки, холестерики і смектики.

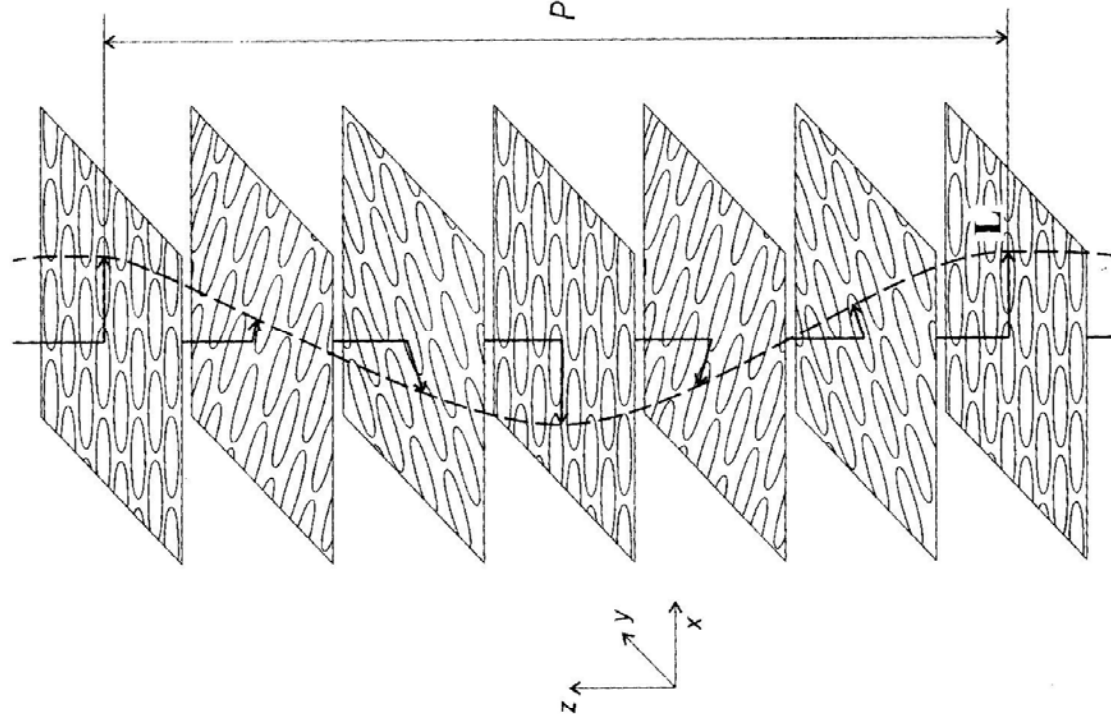
Для *нематиків* характерний далекий орієнтаційний порядок і відсутність далекого трансляційного порядку (вільне розміщення центрів мас молекул у просторі). Молекули нематика вільно обертаються навколо довгих (а іноді й коротких) осей. Якщо молекули полярні, то вони попарно орієнтовані протилежно, забезпечуючи неполярність усієї системи. Розташування положень центрів мас молекул нематика та їх орієнтацію наведено на мал. 1, а. Назва «нематичний рідкий кристал» походить від гречь-

кого слова «нема», що означає нітка. При спостереженні неорієнтованого нематика в поляризаційній мікроскоп можна побачити текстуру із системою ніток, які є оптичним зображенням дефектів орієнтації молекул рідкого кристала.

Холестерики також характеризуються далеким орієнтаційним і відсутністю далекого трансляційного порядку. Це означає, що на молекулярних відстанях (у десятки ангстремів) молекулярне пакування холестерика і нематика нічим не відрізняється. Але молекули холестерика є оптично активними (мають властивість повертати площину поляризації світла), що призводить до макроскопічної закрученості структури. Напрямам переважної орієнтації молекул (директор) системно змінює свою орієнтацію при



Мал. 1, а



Мал. 1, б

переміщенні від шару до шару, утворюючи в просторі спіраль з кроком P (мал. 1, б).

Термодинамічно холестерик дуже подібний до нематика, оскільки енергія закручування становить лише малу частину (порядку 10^{-5}) загальної енергії, пов'язаної з паралельним пакуванням молекул. До того ж не виявлено жодної хімічної сполуки, яка при зміні температури зазнавала б фазового переходу $\text{НРК} \rightleftharpoons \text{ХРК}$. Тому холестерик часто розглядають як різновид нематика. Сама назва «холестерик» виникла внаслідок того, що першими з відкритих мезогенів цього типу були етери холестерину.

Смектики характеризуються далеким орієнтаційним і одновимірним да-
леким трансляційним порядком. Вони мають шарувату структуру, але в межах смектичного шару ступінь упорядкованості молекули різний



Мал. 1, в

(мал. 1, в). На відміну від нематиків і холестериків смектики мають низку модифікацій. За структурою і властивостями вони найближчі до твердих кристалів. Смектики мають високу текучість уздовж шарів, але поводяться майже як тверді тіла в перпендикулярному до шарів напрямку. При зміні температури часто спостерігаються фазові переходи типу $\text{СРК} \rightleftharpoons \text{НРК}$ або $\text{СРК} \rightleftharpoons \text{ХРК}$. Походження назви «смектичний рідкий кристал» пов'язане з подібністю молекулярної впорядкованості смектика і мильної півки, а грецьке слово «смекта» означає мило.

Завдяки двоїстості властивостей (текучість, анізотропія) рідкі кристали надзвичайно чутливі до зовнішніх впливів: електричного та магнітного полів, температури, домішок, механічної дії тощо.

Наслідком оптичної анізотропії є подвійне променезаломлення, яким легко управляти дією електричного поля. Ця властивість використовується в електрооптичних ефектах, які застосовуються, наприклад, в рідкокристалічних дисплеях.

Холестерики внаслідок спіральної закрученості структури мають унікальні оптичні властивості: аномально високу оптичну активність і здатність селективно (вибірково) відбивати світло у видимій області спектра. Унаслідок залежності кроку спіралі холестерика від температури довжина хвилі селективно відбитого світла так само залежить від температури. Цим пояснюється зміна кольору холестерика зі зміною

температури в порівняно вузькому інтервалі. Ця властивість холестерика широко застосовується в процесах, пов'язаних з вимірюванням температури.

Менший інтерес для технічного застосування мають смектики через їх високу в'язкість, але інтерес до досліджень цього класу рідких кристалів від цього не менший.

Історична довідка. Уперше рідкокристалічний стан речовини виявив і описав професор Львівського університету П. Планер у 1861 р., але його праці не привернули до себе увагу наукової громадськості. Відкриття рідких кристалів пов'язують з іменами інших учених. У 1888 р. австрійський ботанік і хімік Фрідріх Рейнітцер спостерігав незвичайний процес плавлення бензойнокислого холестерину — холестерилбензоату. Він виявив, що ця речовина плавиться у дві стадії: при $145,5^\circ\text{C}$ твердий холестерилбензоат переходить у мутний, але повністю рідкий розплав, який під час подальшого нагрівання при $178,5^\circ\text{C}$ перетворюється на зовсім прозору рідину. Кристалізація цієї речовини при охолодженні також відбувалася в дві стадії за тих самих температур. При цьому спостерігалася зміна забарвлення препарату, який охолоджувався. Результати своїх спостережень Ф. Рейнітцер описав у одному з наукових журналів у 1888 р., але для більш детальних досліджень він надіслав свої препарати німецькому фізику-кристалографу Отто Леману.

За допомогою поляризаційного мікроскопа О. Леман установив, що мутний розплав є однорідним за фазовим станом і оптично анізотропним. Аналогічну поведінку він виявив і серед інших органічних сполук, таких як, наприклад, азоксианізол, азоксифенетол, етиловий естер азоксибензойної кислоти. Всебічне дослідження цих речовин дало можливість О. Леману встановити, що всі вони в певному температурному інтервалі, будучи текучими, зберігають анізотропію фізичних властивостей. Дослідник уперше запропонував і назву цьому стану речовини — рідкокристалічний, а речовини, які мають такий стан, назвав рідкими кристалами. Як сам факт можливості існування рідкокристалічного стану, так і ця суперечлива назва утверджувалися в науці понад два десятиріччя. Деякі вчені намагались довести, що дані речовини сильно розсіюють світло внаслідок утворення при плавленні емульсій, або дрібних кристаліків, завислих у рідині, тобто допускалось, що оптична анізотропія має місце в двофазній неоднорідній системі. Однак подальші численні дослідження різних учених, і в першу чергу О. Лемана, переконливо довели, що рідкокристалічний стан реально існує та є

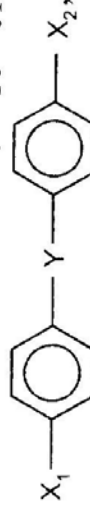
окремим термодинамічним станом речовини — проміжним між твердою і рідкою фазами.

Піонерські роботи Ф. Рейнігера та О. Лемана в цьому напрямі одержали заслужено високу оцінку наукової громадськості, тож цих учених справедливо вважають авторами відкриття рідких кристалів.

Структура молекул рідких кристалів

Рідкокристалічний стан виявлено лише серед органічних речовин як природного походження, так і синтезованих. У даний час відомо декілька десятків тисяч органічних речовин, які мають рідкокристалічну фазу. Молекули речовин, схильних до утворення мезофаз, повинні задовольняти певним умовам. Вони мають бути яскраво анізотричними, тобто геометрично анізотропної форми: паличко- або дископодібної. Рідкі кристали з дископодібними молекулами (їх називають дискогиками) на даний час не застосовуються, тож їх вивчено не достатньо. Тому розглянемо лише рідкі кристали з видовженими молекулами.

Такі молекули повинні характеризуватися стабільністю в збереженні анізотрії, тобто мати жорсткий скелет. Жорсткість ім забезпечують бензольні кільця та спряжені електронні зв'язки в структурі молекули. В структурі молекули замість бензольних можуть бути нафталінові фрагменти. Позитивним чинником утворення мезофаз є анізотропія електронної поляризованості молекул та наявність у них постійних дипольних моментів. Тенденція до утворення рідкокристалічного стану підсилюється за наявності в молекул відповідних кінцевих груп. Узагальнена формула молекули мезогену па-личкоподібної форми має таку структуру:



де кінцеві групи X_1 та X_2 , а також центральний жорсткий фрагмент Y можуть мати найрізноманітнішу хімічну будову. Найчастіше трапляються такі кінцеві групи: метильна — CH_3 , бутильна — C_4H_9 , ціаногрупа — CN та ін.

Найпоширенішими центральними можна вважати групи:

- азометини (основи Шиффа) — $\text{CH}=\text{N}-$;
- азоксигрупи — $\text{N}=\text{N}-$ та інші.

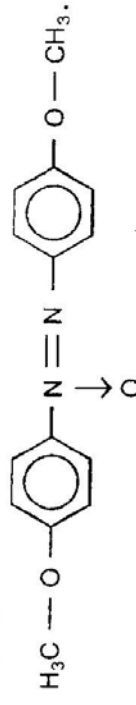


Схильність утворювати мезофазу більша в тих речовин, молекули яких містять більше бензольних кілець. Це, як правило, високотемпературні рідкі кристали. Центральний фрагмент Y впливає на температуру просвітлення (перехід в ізотропну рідину), а кінцеві групи X_1 і X_2 —

на температуру плавлення твердого кристала. Так, бутильна група — C_4H_9 сприяє утворенню низькотемпературних рідких кристалів.

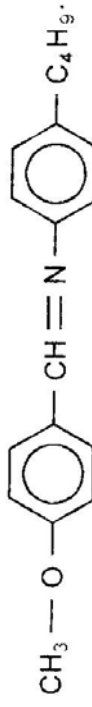
Класи органічних речовин, здатні утворювати мезофазу, — найрізноманітніші. Прикладами можуть бути ароматичні сполуки з бензольним чи нафталіновим скелетом, аліфатичні речовини, естери холестерину. Наведемо декілька прикладів структур молекул класичних термотропних рідких кристалів.

Параазоксианізол (ПАА) має таку хімічну формулу:



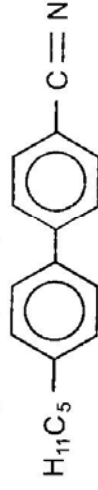
Це немагтик з температурним інтервалом існування рідкокристалічної фази 116 — 136 °С. Молекулу можна розглядати як твердий стержень довжиною 20 А і товщиною 5 А.

Більш низькотемпературним немагтиком є *n*-метоксibenзилден-*n*-бутиланілін (МББА), хімічна формула якого така:



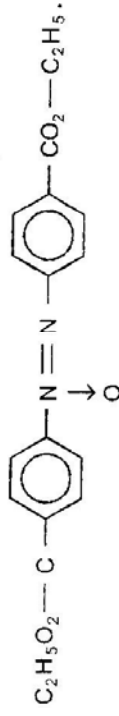
Температурний інтервал мезофаз M_{BB} становить 21 — 47 °С.

Добре дослідженим немагтиком є 4'-*n*-пентил-ціанобіфеніл (5ЦБ):



з температурним інтервалом мезофаз 22 — 35 °С.

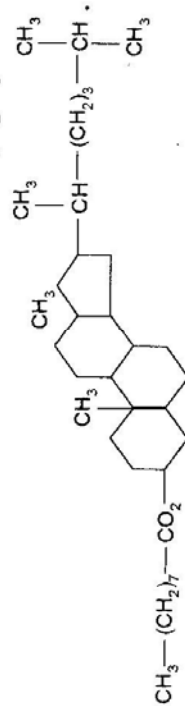
Типовим прикладом смектичного рідкого кристала є етиловий естер параазоксибензойної кислоти з такою хімічною формулою:



Температурний інтервал смектичної мезофаз M_2 цього естеру становить 114 — 120 °С.

Класичними прикладами речовин, які утворюють холестеричну мезофазу, є естери холестерину (звідси і назва холестеричних рідких кристалів).

Одним з найяскравіших представників естерів холестерину є холестерилпеларгонат (холестерилноаноат) з такою хімічною формулою:



Цей естер перебуває в мезофазному стані в температурному інтервалі $78 - 91$ °С.

Гомологічний ряд естерів холестеринів є найбільш дослідженим серед термотропних холестеринних рідких кристалів. Але є холестеричні рідкі кристали, які не належать до естерів холестерину.

Холестеричну мезофазу можна утворювати і з нематичної, увіши в останню у вигляді домішки оптично активної добавки, яка може бути як мезоморфною, так і немезоморфною.

Більшість мезогенів утворюють мезофазу при досить високих температурах, які значно перевищують кімнатні. Крім того, температурний інтервал існування мезофазы індивідуальних рідкокристалічних речовин не задовольняє потребам їх практичного використання. Тому для технології найбільший інтерес становлять рідкокристалічні суміші. Для розширення температурного діапазону і створення низькотемпературних рідкокристалічних матеріалів використовують суміші, близькі до евтектичних.

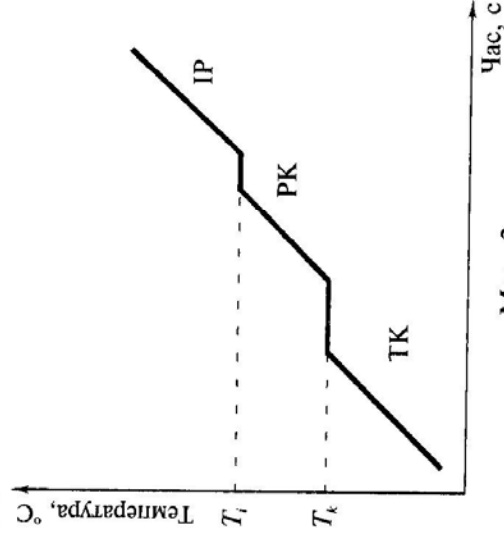
Теплові властивості рідких кристалів

Вивчення фазових станів і фазових переходів у рідких кристалах розширюють наші уявлення про фазовий стан речовини та фізику фазових переходів. Температури фазових переходів та температурний інтервал існування мезофазы визначають робочий температурний діапазон функціонування рідкокристалічних пристроїв і належать до найважливіших технологічних параметрів рідких кристалів.

При нагріванні мезогену відбувається поетапне «розморожування» окремих ступенів вільності: при плавленні твердого кристала (ТК) руйнується трансляційний порядок, при переході в ізотропну рідину (ІР) — орієнтаційний порядок. Перше плавлення відбувається при температурі T_k і називається *координатним плавленням*, друге — при температурі прояснення T_l і називається *орієнтаційним плавленням*. У мезофазі може спостерігатися декілька проміжних фазових станів, що вказує на складний характер міжмолекулярних взаємодій. Багатостадійне плавлення мезогену відображає схему переходів між різними фазовими станами.

Температури фазових переходів можна визначити з досліджень кривих нагрівання, які для рідких кристалів мають вигляд, показаний на мал. 2. При температурі T_k твердий кристал плавиться й перетворюється на непрозору рідину, яка є мезофазою. Температура препарату до повного розплавлення твердого кристала не змінюється. Все підведене тепло при цьому затрачається на руйнування кристалічної ґратки (координатне плавлення). При переході мутного

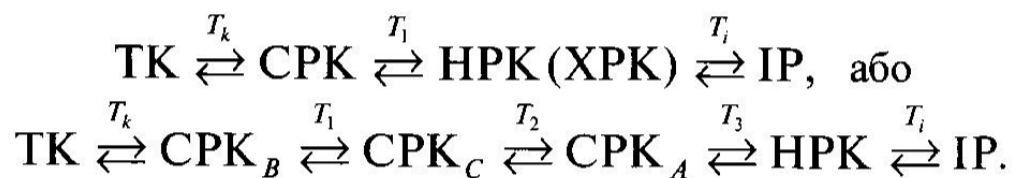
розплаву в прозору рідину температура також не змінюється — відбувається орієнтаційне плавлення при температурі прояснення T_l . Найважливіше на кривих нагрівання горизонтальних ділянок свідчить про те, що і координатне, й орієнтаційне плавлення супроводжуються прихованими теплотою переходів λ_k і λ_l . Для всіх термотропних рідких кристалів прихована теплота координатного плавлення λ_k , як правило, на порядок більша від прихованої теплоти орієнтаційного плавлення λ_l . Так, для параазоксианізола $\lambda_k = 2,96 \cdot 10^4$ Дж/кг, а $\lambda_l = 5,74 \cdot 10^2$ Дж/кг.



Мал. 2

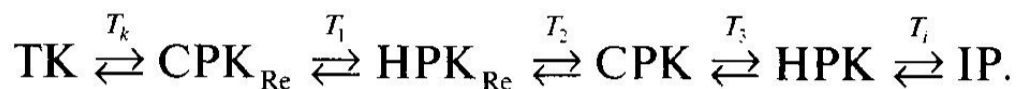
Якщо припинити нагрівання, то мезоген почне охолоджуватися. Відбудуться зворотні переходи, які супроводжуються виділенням теплоти λ_l і λ_k . Крива охолодження практично буде дзеркальним відбиттям кривої нагрівання. Схема фазових переходів для таких мезогенів має вигляд: $\text{ТК} \xrightarrow{T_l} \text{РК} \xrightarrow{T_k} \text{ІР}$. Такий перебіг фазових переходів з поглинанням (виділенням) теплоти переходів свідчить, що переходи при температурах T_k і T_l є фазовими переходами першого роду, а мезофаза — *самостійним термодинамічно стійким фазовим станом речовини*.

Деякі рідкі кристали схильні до *поліморфізму*. Це властивість речовини існувати в декількох кристалічних модифікаціях, які різняться між собою як структурою, так і фізичними властивостями. Поліморфізм існує як у твердих кристалах, так і в рідких. Рідкі кристали, схильні до поліморфізму, утворюють різні рідкокристалічні модифікації в межах температурного інтервалу існування мезофазы. При нагріванні таких мезогенів відбувається ціла низка фазових переходів при температурах $T_k, T_l, T_2, \dots, T_r$. Температури T_1, T_2, \dots — точки переходів між різними поліморфними модифікаціями всередині рідкокристалічної фази. Найчастіше в мезогенів буває декілька смектичних модифікацій. Схеми фазових переходів для цих випадків такі:

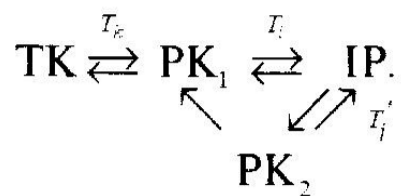


Є речовини із більшим числом смектичних модифікацій. Поліморфізм характерний не лише для індивідуальних мезогенів, а й для їх сумішей.

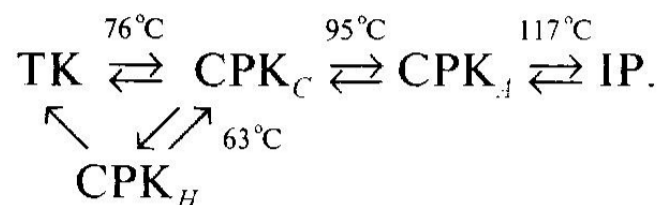
Серед рідких кристалів трапляються і так звані *реєнтрантні* (зворотні) фази, схема переходів у яких має вигляд:



Більшість рідких кристалів щодо зворотності температурних перетворень є *енантіотропними*, яким відповідають усі наведені вище схеми. Але бувають мезогени, які утворюються лише при охолодженні. Для них схема фазових перетворень така:



Такі рідкі кристали називають *монотропними*. У них монотропна модифікація РК_2 є нестійкою відносно модифікації РК_1 . При повільному охолодженні ізотропної рідини утворюється більш стійка модифікація РК_1 , а при швидкому охолодженні — менш стійка монотропна модифікація РК_2 . Може утворюватися нестійка монотропна рідкокристалічна модифікація відносно твердого кристала. Наприклад, монотропна смектика Н утворюється в *n*-децилоксибензиліден-*n*-аміно-2-метилбутилцинаMATI згідно зі схемою:



Зазначимо, що переходи між різними рідкокристалічними модифікаціями відбуваються іноді практично без затрат прихованої теплоти переходу, тому ці переходи дехто вважає фазовими переходами другого роду.

(Далі буде)