



1
Фотографии бронзовки золотистой и автомобиля “Volkswagen” с полимерным покрытием холестерической структуры.

Жидкие кристаллы: холестерики

Доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
В.П. Шibaев

Вероятно, многие читатели журнала не раз любовались удивительно красивыми радужными переливами на крыльях зеленоватых жуков, которых обычно называют бронзовкой золотистой (рис. 1). Автомобиль, покрытый специальной краской, никак не отнесешь к биологическим объектам, а между тем он также имеет переливчатую расцветку, весьма напоминающую окраску крыльев жука. Причина необычных оптических свойств этих двух абсолютно непохожих объектов — в особой, достаточно сложной супрамолекулярной структуре, которая характерна для холестерических жидких кристаллов. (Часто их называют просто холестериками.) Но прежде чем рассказать об этих необычных веществах, нам придется совершить небольшое путешествие в мир жидких кристаллов и заодно вспомнить основы стереохимии.

Как устроены жидкие кристаллы

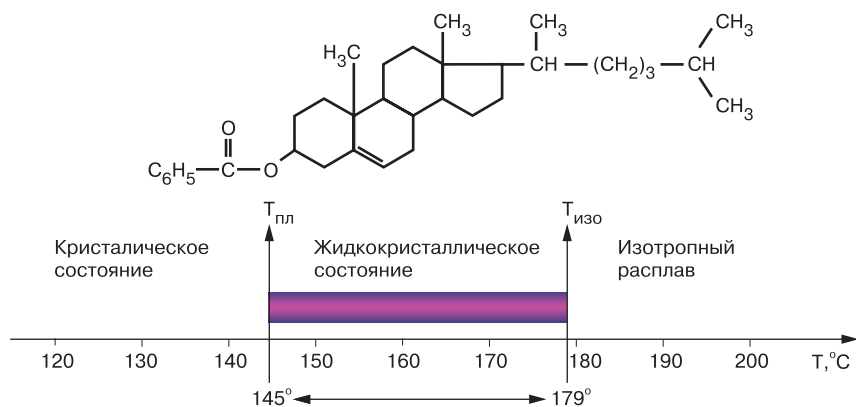
Несмотря на то что жидкие кристаллы (ЖК) открыты больше 100 лет назад, до сих пор не во всяком школьном учебнике можно найти сведения об этих удивительных соединениях. В то же время, большинство из нас каждый день имеет дело с жидкими кристаллами. Ведь именно они «глядят» на нас с табло калькуляторов и электронных часов, с экранов ноутбуков, телевизоров, словарей-переводчиков, мобильных телефонов и видеокамер. Без них трудно представить себе нашу повседневную жизнь.

Жидкие кристаллы — это вещества, обладающие одновременно свойствами жидкостей и кристаллов. По своим механическим свойствам они напоминают жидкости, то есть могут течь и принимать форму сосуда, в котором находятся; при этом их вязкость колеблется от консистенции жидкого клея до твердого студня. А основные физические свойства жидких кристаллов (оптические, электрические, магнитные и др.), как и у твердых кристаллических веществ, зависят от направления, в котором производится их измерение. Иными словами, они обладают анизотропией свойств. Именно анизотропия в сочетании с высокой подвижностью молекул (она проявляется под действием тепла, электромагнитных полей и механических воздействий) — основные свойства жидких кристаллов.

В жидкокристаллическое (ЖК) состояние могут переходить лишь соединения, имеющие асимметричную форму молекул (рис. 2). Сейчас известно уже около сотни тысяч таких органических веществ, и их число непрерывно растет. ЖК-вещества часто еще называют мезоморфными, а образуемую ими ЖК-фазу — мезофазой (от греческого «мезос» — промежуточный). Такое состояние термодинамически стабильно, поэтому наряду с твердым, жидким и газообразным его вполне можно рассматривать как четвертое состояние вещества. (На самом деле термин мезоморфный имеет более общее значение, чем жидкокристаллический и не обязательно соответствует термодинамическому стабильному фазовому состоянию.)

Если в первые десятилетия после открытия жидких кристаллов основными представителями этих соединений были вещества, состоящие из асимметричных стержнеобразных молекул, то потом оказалось, что в ЖК-состояние могут переходить молекулы и более сложной формы — диски, пластины и др. (рис. 3).

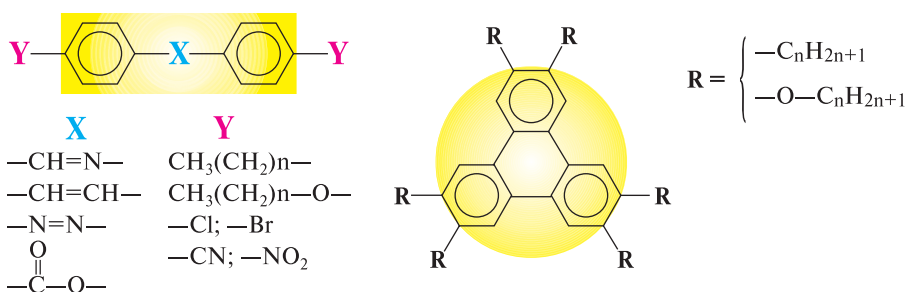
Молекулы в жидких кристаллах могут быть упакованы по-разному. В зависимости от упаковки различают три основных типа структур: смектический, нематический и холестерический (рис. 4). Первый, смектический тип жидких кристаллов (смектики) ближе всего к истинно кристаллическим те-



2

Формула первого ЖК-соединения (холестерилбензоата), обнаруженного австрийским ботаником Фридрихом Рейнитцером (1888).

Выше температуры плавления вещества переходят в ЖК-состояние, а при дальнейшем нагревании переходит в изотропный расплав



3

Примеры молекул («стержней» и «дисков»), образующих ЖК-фазы. Мезогенные группы, способствующие образованию ЖК-фазы, выделены цветом

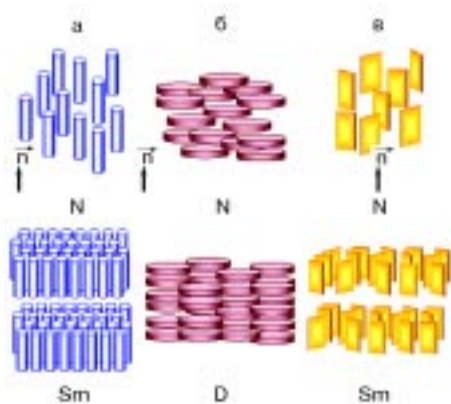


Рис. 4

Основные типы расположения стержнеобразных (а), дискообразных (б) и планкообразных (в) молекул в жидких кристаллах. Упаковка этих молекул в нематическую (N), смектическую (Sm) и дискотическую (колончатую) (D) фазы. n - директор жидкого кристалла

лам. Молекулы в нем располагаются слоями, и их центры тяжести фиксированы в этих слоях. Обычно молекулы смектиков имеют стержнеобразную форму и состоят из нескольких бензольных колец, связанных между собой напрямую или с помощью функциональных групп. Характерная осо-

бенность таких молекул – наличие длинных концевых алифатических фрагментов.

У нематических жидких кристаллов (нематиков) длинные оси молекул ориентированы только в одном измерении, при этом центры тяжести молекул расположены в пространстве хаотично (так называемый ориентационный порядок). Направление преимущественной ориентации длинных или коротких осей молекул обозначается вектором, который называется директором. Молекулы, образующие нематики, по строению похожи на молекулы смектиков, однако чаще всего они имеют более короткие концевые группы или боковые заместители в бензольных кольцах, мешающие их послойному расположению.

И вот мы наконец добрались до холестериков.

Симметрия и асимметрия

Сложнее всего молекулы упакованы в холестериках. Ведь они формируются только хиральными молекулами или добавлением небольшого количества таких молекул в нематические жидкие кристаллы.

В общем смысле хиральность (от греческого cheir—рука) – это свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением. Хиральные соединения нельзя перевести друг в друга внутренним вращением заместителей. Так зеркально симметричны левая и правая руки человека. Хиральными обычно бывают такие молекулы, у которых есть, например, атом углерода (его называют асимметрическим), связанный с четырьмя различными атомами или группами.

У хиральных изомеров одинаковые химические и физические свойства. По-разному они себя ведут только по отношению к плоскополяризованному свету, из-за чего и получили название оптически активных соединений. Правый изомер поворачивает плоскость поляризации света вправо и называется правовращающим (R-изомер), а другой левовращающим (S-изомер), поскольку вращает плоскость поляризации света на такой же угол влево.

Один из ярких примеров хиральной молекулы – холестерин, содержащий восемь асимметрических атомов, и его производные, на основе которых получают холестерические жидкие кристаллы. Собственно, структуру холестериков впервые обнаружили именно у производных холестерина, откуда и произошло это название.

Супрамолекулярная спираль

Холестерики по своей структуре во многом напоминают нематики – молекулы в них лежат в тонких слоях таким образом, что их длинные оси параллельны друг другу – наблюдается ориентационный порядок (рис. 5). Однако присутствие асимметрических (хиральных) атомов в молекулах жидкого кристалла заставляет молекулы следующего слоя поворачиваться на небольшой угол α . Этот угол очень мал ($0,05$ – $0,5^\circ$), но в результате получается спиральная структура, в которой расстояние между соседними слоями примерно равно толщине мо-

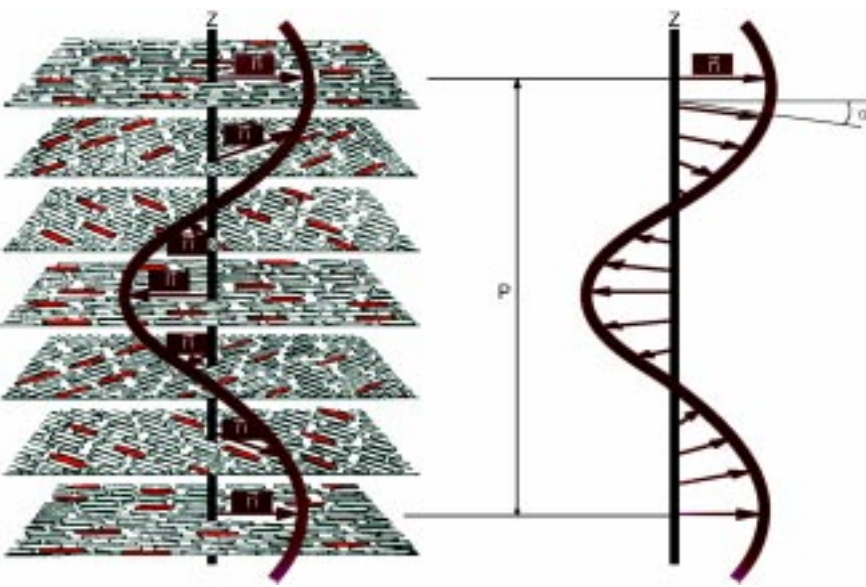


Рис. 5
Упаковка стержнеобразных молекул в холестериках и спиральное расположение директора n

лекулы. Если двигаться вдоль оси спирали, то через определенное число слоев ориентация молекул станет такой же, как и в первом. Расстояние, через которое молекулы повернутся в пространстве на 360° , — это так называемый шаг холестерической спирали P и одна из главных характеристик холестерика.

Именно спиральная структура холестериков ответственна за их удивительные оптические свойства. Она определяет их уникальную особенность — способность избирательно отражать падающий свет. При фиксированном угле падения света происходит дифракционное отражение лишь определенной длины волны, то есть одного цвета. Тогда слой или пленка холестерика кажется окрашенной в цвет этой длины волны. Какая именно длина волны отражается, определяется шагом спирали, который зависит от химической при-

роды холестерика. Она может располагаться в видимой, в ИК- или УФ-областях спектра.

Кроме того, поскольку видимая окраска холестериков зависит еще и от угла, под которым этот образец рассматривается, то, поворачивая образец, легко заметить изменение его окраски. Холестики в этом смысле принципиально отличаются от обычных красителей, цвет которых определяется длиной волны поглощенного света.

То, как расположены молекулы в жидком кристалле, его оптические свойства и его макроскопическая структура взаимосвязаны. Макроструктуру или «текстуру» жидких кристаллов исследуют с помощью оптического поляризационного микроскопа. Каждый тип жидкого кристалла самопроизвольно образует свои характерные текстуры, по которым их удается идентифицировать. Как правило, текстуры жидких кристаллов настолько «фотогеничны», что их красивые микрофотографии часто поме-

щают на обложках научных и научно-популярных журналов (рис. 6).

Оптические свойства и управление спиралью

Поскольку величина шага спирали холестерической структуры напрямую связана с оптическими свойствами холестерика и его цветом, то, естественно, возникает вопрос: что же в первую очередь влияет на шаг спирали и соответственно на отраженную длину волны света? Как мы уже сказали, холестерическая фаза образуется только после добавления небольшого количества хиральных соединений — именно они заставляют нематик закручиваться. Величина закручивания зависит от геометрической формы и структуры добавки (допанта), а также от того, как взаимодействуют молекулы жидкого кристалла между собой и с молекулами допанта. Закручивающую силу хиральной добавки обычно выражают в мкм^{-1} — она может принимать значения от нескольких единиц до сотни. Так можно управлять шагом супрамолекулярной спирали, раскручивая или скручивая холестерик, как пружину.

Мы упоминали, что хиральные молекулы обладают оптической активностью и способны вращать плоскость поляризации света. Этот эффект оказывается очень сильным именно благодаря их спиральной структуре. Так, например, растворы винной кислоты поворачивают плоскость поляризации света примерно на 1° град/см образца; кристаллы кварца — на 300° град/см. А холестерические жидкие кристаллы на 10^5 град/см!

Холестерические жидкие кристаллы обладают еще одним удивительным оптическим свойством — циркулярным дихроизмом. Это означает, что свет, избирательно отраженный холестериком, циркулярно поляризован, а направление поляризации совпадает с направлением закручивания холестерической спирали. Свет той же длины волны, что и отраженный, но имеющий противоположную циркулярную поляризацию, проходит сквозь слой холестерического жидкого кристалла без изменений. Это свойство жидких кристаллов используют для создания разнообразных устройств (например, циферблата электронных часов, о котором мы расскажем дальше).

Молекулярная структура холестерика весьма тонко уравновешена, но это равновесие легко сместить. До-

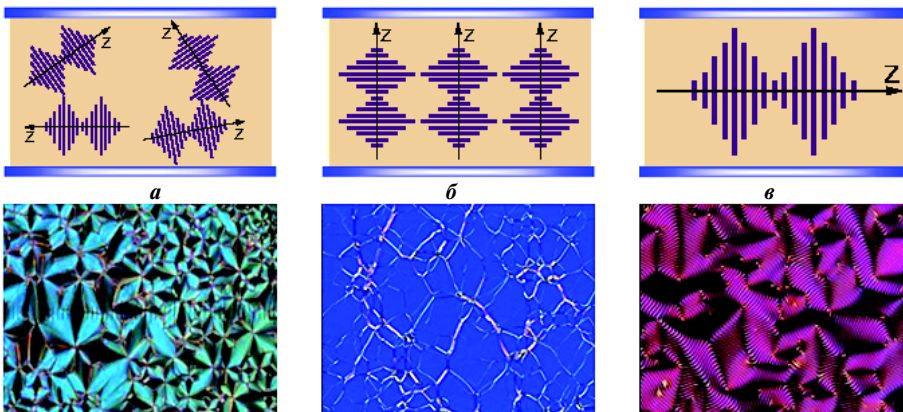
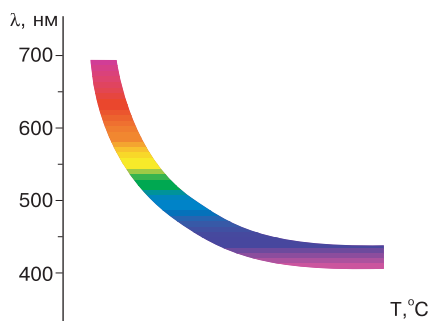


Рис. 6
Расположение молекул и спиралей в холестериках для разных текстур: конфокальной (а), планарной (б), «отпечатков пальцев» (в).
 Z — ось холестерической спирали.

Внизу — соответствующие текстурам оптические фотографии



7

Цвет холестерического жидкого кристалла в зависимости от температуры и «цветограмма» руки человека. Красный цвет соответствует более низкой температуре, а синий — более высокой

статочного любого малого возмущения — изменения температуры, давления, механического напряжения, электромагнитного поля, чтобы нарушить слабые силы, действующие между молекулами, и изменить шаг спиральной структуры. А это сейчас же сказывается на оптических свойствах: отражении света, оптической активности, круговом дихроизме и окраске холестерика.

Чаще всего окраску меняют с помощью температуры. Например, при высокой температуре образец бесцветен, однако после охлаждения он переходит в холестерическую фазу и становится фиолетовым. При дальнейшем охлаждении образец пробегает все цвета спектра от синего и зеленого до желтого и красного (рис. 7). Получается идеальный цветовой термоиндикатор. Таким образом, нанося холестерические жидкие кристаллы на поверхности различных объектов, можно получить топографию распределения температуры (рис. 7, цветограмма).

Для удобства холестерики вводят в полимерные пленки, получая так называемые капсулированные жидкие кристаллы. Их используют в качестве термометров, а также для того, чтобы увидеть и сфотографировать тепловые поля. Если нанести такую пленку на человеческое тело, изменение

цвета укажет, где локализован воспалительный процесс (аппендицит, перитонит, холецистит и др. заболевания), который, как правило, имеет повышенную температуру.

Интересные возможности открывает использование таких пленок в дефектоскопии и неразрушающем контроле различных изделий. При конструировании летательных аппаратов, с помощью холестериков можно увидеть как распределяются воздушные потоки. Холестерики используют также, чтобы определить тепловые поля, характер распределения температуры и мощности лазерного и СВЧ-излучения — для этого созданы специальные ЖК-тепловизоры.

В экологии холестерикам тоже можно найти применение. В последнее время разрабатываются холестерические ЖК-материалы, изменяющие свой цвет под действием малых концентраций паров вредных химических соединений, в том числе отравляющих веществ.

Шаг холестерической спирали можно также менять не только температурой, но и электрическим или магнитным полем. Под его воздействием холестерическая спираль начинает постепенно раскручиваться в зависимости от величины поданного напряжения. Так можно непрерывно управлять цветом жидкого кристал-

ла. При некотором критическом напряжении поля спираль полностью раскрутится, превратив, таким образом, холестерический кристалл в нематический. Этот процесс сейчас активно исследуют для создания новых материалов и устройств, управляемых электромагнитными полями.

Полимерные холестерики

Холестерические кристаллы в чистом виде не всегда удобны — ведь они похожи на вязкие жидкости, а значит, в большинстве случаев нужны специальные герметичные оболочки, придающие им необходимую форму и защищающие их от внешнего воздействия. Один из вариантов решения этой проблемы — капсулированные жидкие кристаллы, о которых мы сказали выше. Другой подход основан на химическом присоединении молекул низкомолекулярных жидких кристаллов к полимерам.

Самый эффективный метод получения холестерических полимеров — сополимеризация двух мономеров, содержащих концевые С=C связи. При этом один мономер обязательно должен быть мезогенным (то есть способствовать образованию ЖК-фазы), а второй мономер должен содержать хиральный фрагмент, чтобы обеспечить закручивание всей структуры и образование супрамолекулярной спирали. В качестве хиральных фрагментов обычно используют производные холестерина, ментола, изоамилового спирта и других оптически активных соединений. Впервые такие ЖК-полимерные холестерики получили одновременно в России на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в Германии в университете города Майнца (рис. 8). Ключевой элемент строения таких макромолекул — алифатическая развязка (спейсер, от англ. «spacer») между основной полимерной цепочкой и мезогенными группами, которая обеспечивает достаточно автономное поведение боковых групп, необходимое для обра-

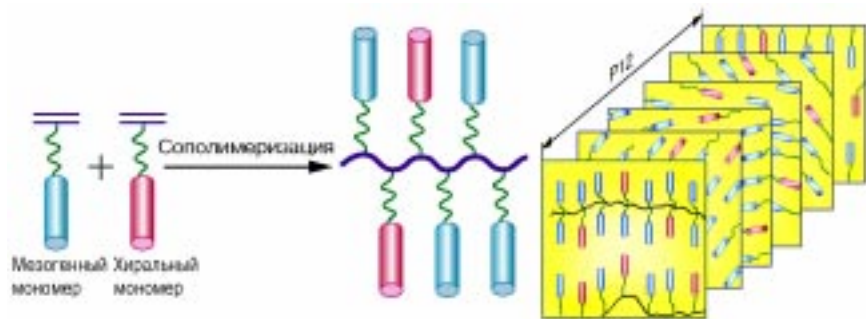


Рис. 8
Сополимеризация мезогенного и хирального мономеров с образованием холестерического ЖК сополимера и его спиральная структура



зования ЖК-фазы. Из-за такого строения эти полимеры назвали гребнеобразными.

Наиболее важная особенность полимерных холестериков — их двойственная природа. С одной стороны, основная цепь — носитель полимерных свойств, с другой стороны, боковые группы — носители мезоморфных свойств. Это означает, что ЖК полимеры, как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, в определенном интервале температур представляют собой вязкие жидкости, проявляют все особенности жидких кристаллов и могут управляться внешними полями. Однако, в отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов, которые при охлаждении теряют все эти качества и переходят в кристаллическое состояние, ЖК-полимеры сохраняют и структуру, и свойства ЖК-фазы. Поэтому можно как бы зафиксировать ЖК-структуру в твердом теле с присущими ей свойствами. Так создаются новые материалы с «застеклованной» ЖК-структурой и унаследованными от холестериков уникальными оптическими свойствами.

ЖК-полимеры открывают перед прикладной химией новые, исключительно интересные горизонты. Это разнообразные оптические элементы — поляриды, циркулярные поля-

ризаторы и отражатели для ИК-, видимого и УФ-излучения — и многое другое. Пожалуй, наиболее впечатляющий пример использования полимерных холестериков — получение светоуправляемых полимерных пленок для записи и хранения цветной информации, голографии и дисплейной техники.

На химфаке МГУ мы получили холестерический полимер, состоящий из двух типов мономерных звеньев, каждый из которых выполняет определенную функцию (рис. 9). Мезогенная группа обеспечивает образование ЖК-фазы, а другая группа содержит комбинированный хиральный и фотохромный фрагменты. Последний под действием света способен менять свою геометрическую форму (он изомеризуется) и соответственно меняется вся группа и ее свойства. Облучая полимер светом определенной длины волны, можно локально менять его цвет, создавая необходимое цветное изображение на цветном фоне. Такой обратимый процесс изменения цвета — типичный пример записи информации. Его можно использовать в системах телекоммуникации, оптической памяти и другой информационной технике.

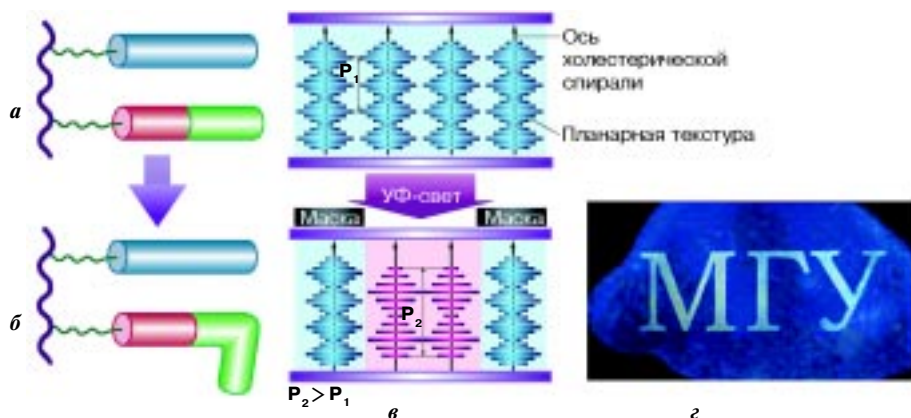
Природные соединения (например, белки и др.) тоже могут образовать

жидкокристаллические растворы (их называют лиотропными). Многие из биополимеров, имеющие хиральные центры, — не что иное, как «замороженные» холестерики. Спиральные структуры, напоминающие замороженные твердые холестерики, ученые нашли в тонких срезах панцирей ракообразных и насекомых. Холестерическая структура обнаружена в хромосомах некоторых микроорганизмов, главным образом жгутиков, и в ядрах многих бактерий. К сожалению, эти сведения весьма отрывочны, и большей частью речь идет лишь о высокой оптической активности в растворах и качественном описании текстур.

Мы начали со сходства оптических свойств крыльев жуков и покрытия автомобиля. Основной строительный материал крыльев насекомых — аминокислотный полисахарид хитин, природный полимер, из которого, очевидно, и формируется замороженная холестерическая структура, избирательно отражающая свет видимого диапазона. После детального исследования структуры этих крыльев оказалось, что существует два левовращающих холестерических слоя, между которыми располагается нематический фибриллярный слой, выполняющий роль оптической пластинки. Пока непонятно, зачем эволюция отобрала такой удивительный оптический аппарат, но, по некоторым данным, это уникальное свойство крыльев позволяет насекомым определенным образом ориентироваться по солнечному свету.

Вообще, жидкие кристаллы не только интересны с практической точки зрения, но и могли бы помочь понять некоторые природные явления. Функционирование клеточных мембран и ДНК, передача нервных импульсов, работа мышц, формирование атеросклеротических бляшек — все эти и многие другие процессы, протекают в ЖК-фазе, с присущими ей особенностями — например, склонностью к самоорганизации при сохранении высокой молекулярной подвижности.

На нескольких страницах невозможно рассказать все, что сегодня известно о жидких кристаллах. Эта статья — только введение в мир этих необычных соединений, и мы к ним еще обязательно вернемся.



9
Макромолекула ЖК-сополимера до (а) и после облучения УФ-светом (б);
(в) — запись информации на пленке ЖК-полимера.
Спираль раскручивается в облученных областях $P_2 > P_1$ (P-шаг холестерической спирали); (г) — микрофотография пленки этого сополимера с буквами, проявившимися после облучения.



Как управлять жидкими кристаллами



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

До 60-х годов XX века изучение жидких кристаллов имело чисто академический интерес. Ситуация резко изменилась к середине 60-х — бурное развитие микроэлектроники и миниатюризация приборов заставили ученых искать и создавать новые материалы, способные отражать и передавать информацию, но потребляющие при этом минимум энергии. И вот здесь на помощь пришли жидкие кристаллы, двойственность которых (анизотропия свойств и высокая молекулярная подвижность) позволила создать быстродействующие и экономичные ЖК-индикаторы, управляемые внешним электрическим полем. Они стали основным элементом часов, калькуляторов, телевизоров, электронных приборов технического и бытового назначения.

Основной признак жидких кристаллов — их способность к самоорганизации и наличие ориентационного порядка. В то же время эти соединения имеют низкую вязкость и высокую молекулярную подвижность, поэтому можно легко и эффективно переориентировать молекулы, используя для этого небольшие возмущающие электрические и магнитные поля, либо механическое напряжение. Именно поэтому жидкие кристаллы оказались незаменимыми средами, на основе которых и было создано новое поколение индикаторов.

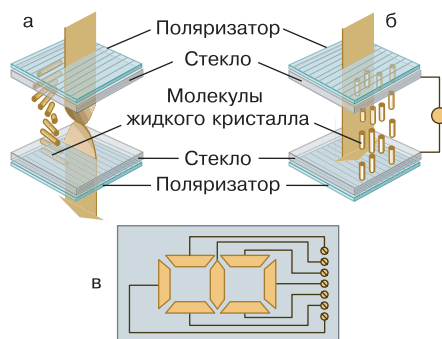
Основа любого жидкокристаллического индикатора — так называемая электрооптическая ячейка. Две плоские стеклянные пластинки с нанесенным на них прозрачным проводящим слоем из оксида олова или индия выполняют роль электродов. Их разделяют тонкими прокладками из непроводящего материала (полиэтилена, тефлона). Образовавшийся зазор между пластинками (от 5 до 50 мкм) заполняют жидким кристаллом, и всю конструкцию по периметру запаивают герметиком или другим изолирующим материалом.

Ячейку помещают между двумя очень тонкими пленочными поляризаторами. (Впервые воздействие электрических и магнитных полей на жидкие кристаллы исследовал русский физик В.К.Фредерикс, поэтому процессы их ориентации называют электрооптичес-

кими переходами Фредерикса.)

Если к тонкому ЖК-слою приложить даже небольшое электрическое напряжение (1,5–3 В), то изменится ориентация жидкого кристалла. При этом важно, что электрическое поле воздействует не на отдельные молекулы, а на ориентированные группы, состоящие из десятков тысяч молекул, поэтому энергия их электростатического взаимодействия значительно больше энергии теплового движения молекул. В итоге жидкий кристалл стремится повернуться таким образом, чтобы направление максимальной диэлектрической постоянной совпало с направлением электрического поля. Ориентация ведет к резкому изменению структуры и оптических свойств жидкого кристалла.

Возможны разные варианты ориентации молекул. Некоторые из них можно обеспечить специальной обработкой стеклянных пластинок — тогда длинные оси молекул поворачиваются в направлении от нижнего к верхнему



10
Схема работы ЖК-индикатора электронных часов:

а — до включения электрического поля,
б — после включения поля,
в — семисегментный буквенно-цифровой электрод, управляемый электрическим полем

стеклу электрооптической ячейки.

Рассмотрим, например, как работает ЖК-циферблат электронных часов. Основу циферблата составляет уже знакомая нам электрооптическая ячейка, правда несколько дополненная (рис. 10). Помимо стекол с напыленными электродами, двух поляризаторов, плоскости поляризации которых противоположны, добавляется еще

зеркало, расположенное под нижним поляризатором. Нижний электрод обычно делают сплошным, а верхний — фигурным, состоящим из семи небольших сегментов-электродов, с помощью которых можно изобразить любую цифру или букву. Каждый такой сегмент питается электричеством и включается согласно заданной программе от миниатюрного генератора. Исходная ориентация нематика закрученная.

При отсутствии электрического поля (то есть в выключенном состоянии) свет, следуя ориентации нематика, меняет свое направление в соответствии с его оптической осью и на выходе имеет то же направление поляризации, что и нижний поляризатор. Другими словами, свет отразится от зеркала, и мы увидим светлый фон. При включении электрического поля произойдет переход от закрученной ориентации молекул к гомеотропной — то есть длинные оси повернутся в направлении, перпендикулярном к электродам, и спиральная структура разрушится. Теперь свет, не изменив направления исходной поляризации (оно такое же, как у верхнего поляризатора), будет иметь направление, противоположное нижнему поляризатору, свет не дойдет до зеркала, и мы увидим темный фон. Таким образом, включая поле, можно рисовать любые темные символы (буквы, цифры) на светлом фоне, используя простую семисегментную систему электродов.

Основные преимущества ЖК-индикаторов — это низкие управляющие напряжения (1,5–5 В), малые потребляемые мощности (1–10 мВт), высокая контрастность изображения; их легко встроить в любые электронные схемы (например, в автомобилях и самолетах), они надежны в работе и относительно дешевы. Увеличивая число сегментов-электродов и придавая им более сложную конфигурацию, можно создавать плоские телевизионные экраны, мониторы современных компьютеров, а также использовать ЖК-индикаторы в системах оптической связи и оптической обработки информации в быстродействующих ЭВМ.