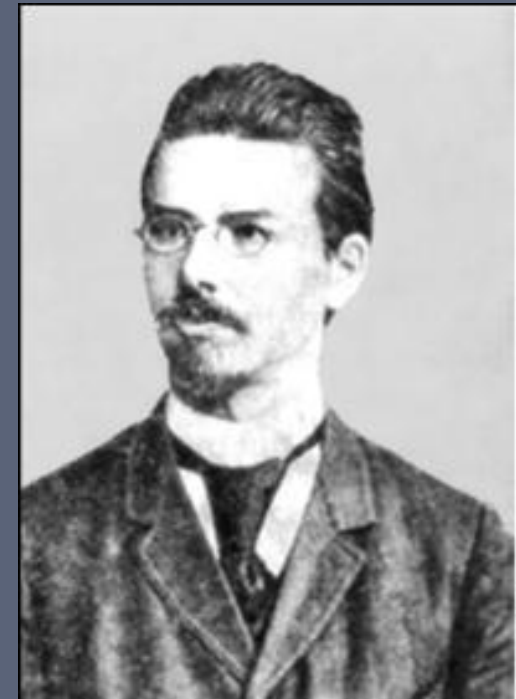
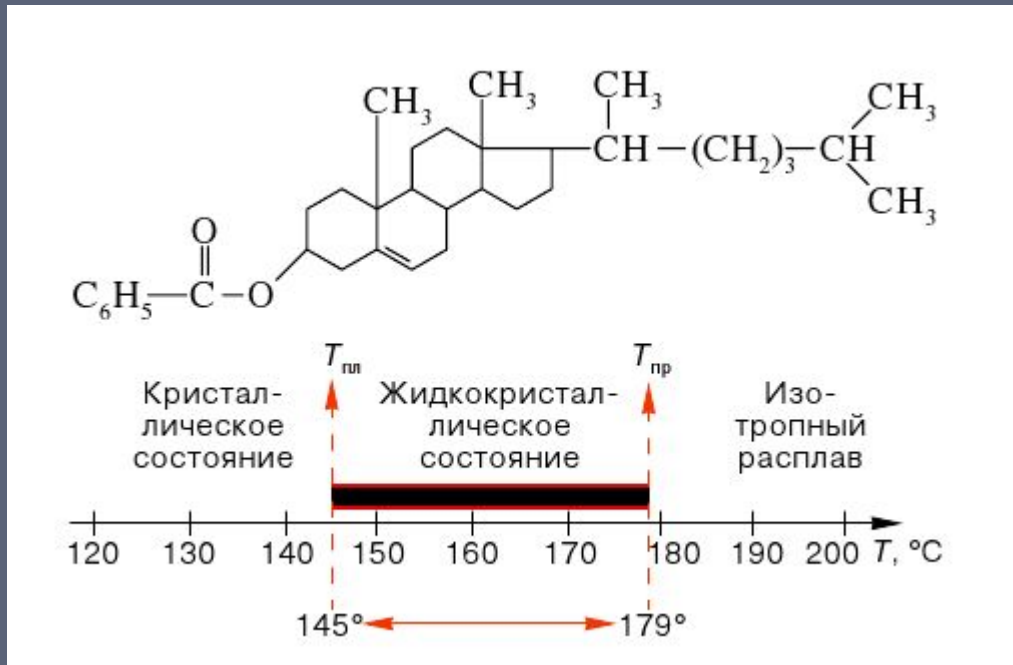


Жидкие кристаллы

Открытие жидких кристаллов

Со времени открытия жидких кристаллов прошло более 100 лет. Впервые их обнаружил австрийский ботаник Фридрих Рейнитцер в 1888г., наблюдая две точки плавления сложного эфира холестерина — холестерилбензоата



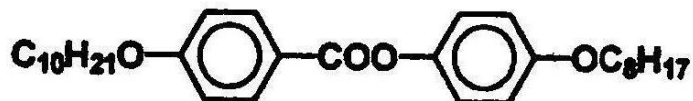
При температуре плавления ($T_{пл}$), 145°C , кристаллическое вещество превращалось в мутную, сильно рассеивающую свет жидкость, которая при 179°C становилась прозрачной. В отличие от точки плавления температуру, при которой происходило просветление образца, Рейнитцер назвал точкой просветления ($T_{пр}$). Пораженный этим необычайным явлением, свидетельствующим как будто о двойном плавлении, Рейнитцер отправил свои препараты немецкому кристаллографу Отто Леману с просьбой помочь разобраться в странном поведении холестерилбензоата. Исследуя их при помощи поляризационного микроскопа, Леман установил, что мутная фаза, наблюдаемая Рейнитцером, является анизотропной. Поскольку свойства анизотропии присущи твердому кристаллу, а вещество в мутной фазе было жидким, Леман назвал его жидким кристаллом.

С тех пор вещества, способные в определенном температурном интервале выше точки плавления сочетать одновременно свойства жидкостей (текучесть, способность к образованию капель) и свойства кристаллических тел (анизотропии), стали называться жидкими кристаллами или жидкокристаллическими. ЖК-вещества часто называют мезоморфными, а образуемую ими ЖК-фазу — мезофазой (от греч. "мезос" — промежуточный). Такое состояние является термодинамически стабильным фазовым состоянием и по праву наряду с твердым, жидким и газообразным может рассматриваться как четвертое состояние вещества.

Классификация

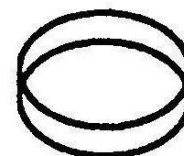
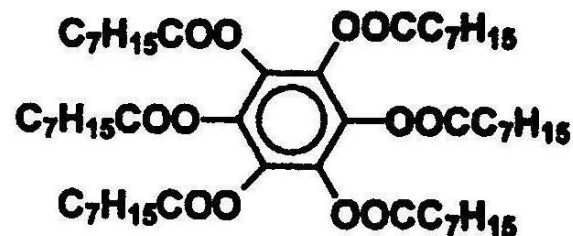
Молекулы, образующие жидкие кристаллы могут иметь различную химическую структуру и форму.

Палочковидные
(каламитические)



Символ: 

Дисковые
(дискотические)

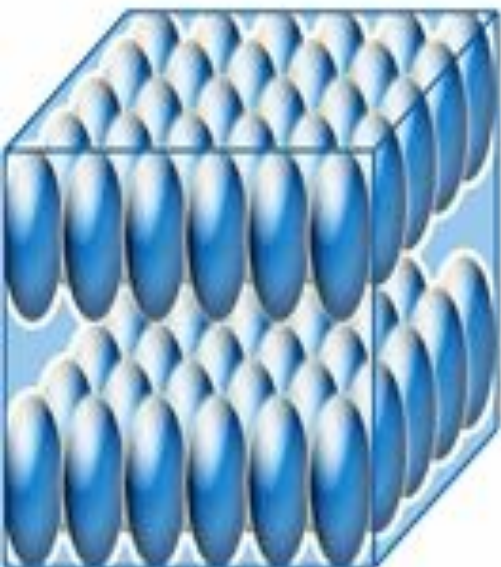


Каламитические

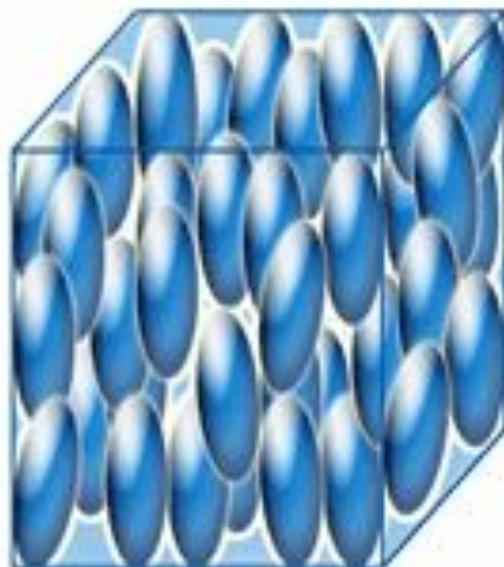
Фазовые типы нехиральных соединений:

- нематические: ориентационный порядок молекулярных длинных осей;
- смектические: слоистый структуры; присутствует некоторая вероятность упорядоченного состояния внутри слоев и взаимного их распределения, а также вероятность ориентационной и позиционной упорядоченности;
- мягкие кристаллы: ранее носили название «упорядоченные смектические структуры»; слоистые структуры с трехмерным ориентационным порядком, более низким, чем в обычных кристаллах;
- кубические: структуры с мицеллярными единицами решетки или сложными вплетенными структурами, с трехмерным порядком единиц решетки, жидкие на молекулярном уровне.

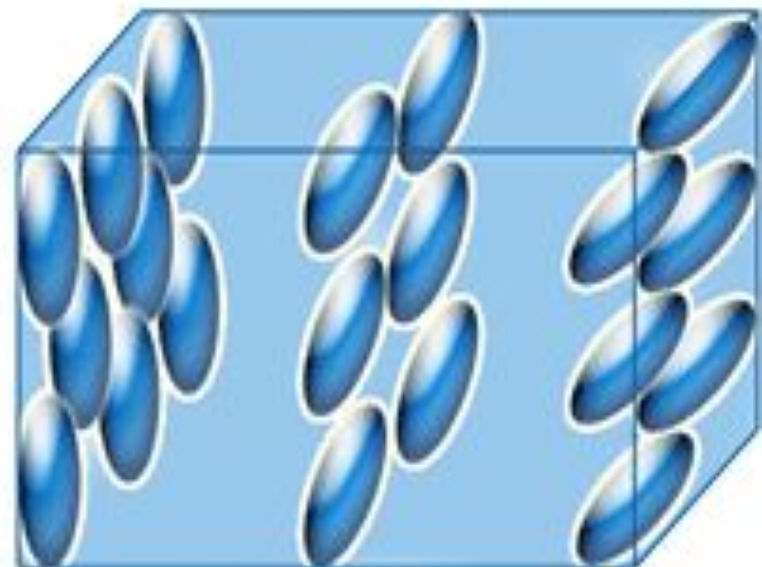
Смектический
порядок



Нематический
порядок



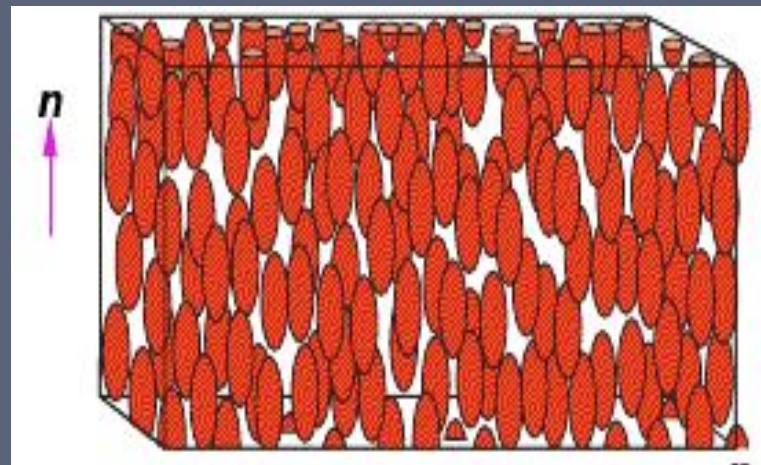
Холестерический
порядок



Нематические жидкие кристаллы

В нематической (N) фазе молекулы ориентированы параллельно одна другой. Они могут свободно перемещаться и вращаться вдоль и вокруг длинных и коротких осей. Когда молекулы подвижны, они могут существовать во всех возможных конформационных вариантах структуры, исходя из распределения Больцмана. Главное отличие между нематическими и обычными изотропными кристаллами заключается в предпочтительной ориентации молекулярных длинных осей (направляющая фазы N). В большинстве соединений происходят фазовые переходы типа «нематическая- смектическая». Из-за слабой природы первого порядка для этих переходов возможны сильные флуктуации, которые можно наблюдать в N -фазах в виде «киботактических групп» (т.е. микроскопических кластеров смектических слоев в нематической структуре). Киботактические группы оказывают сильное воздействие на свойства нематических фаз. Поскольку структура нематических жидких кристаллов тесно связана со структурой изотропных жидких кристаллов, наблюдается сходство их свойств, особенно при малой вязкости. Основным отличием является то, что нематические жидкие кристаллы обладают оптическим двупреломлением, электрической и магнитной чувствительностью, а также анизотропными упругими свойствами. Сочетание анизотропии и текучести позволяет использовать их при производстве электрооптических дисплеев.

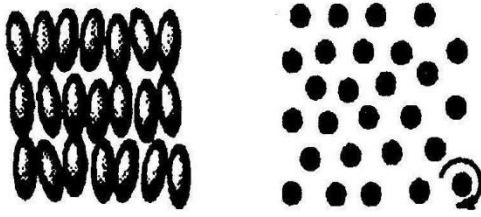
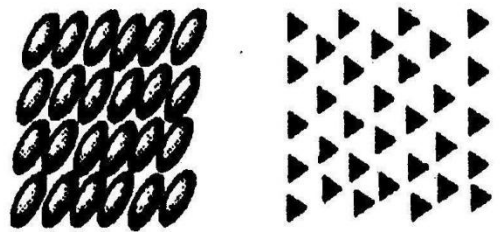
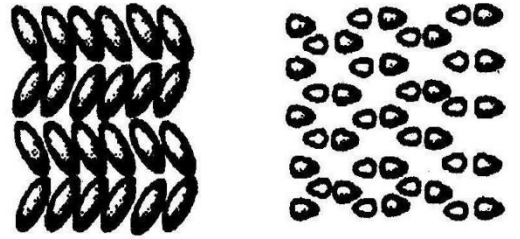
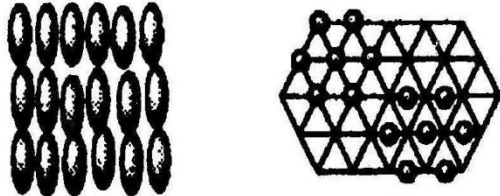
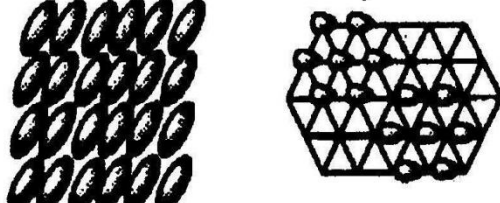
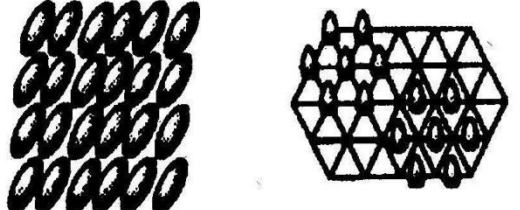
Нематическая фаза



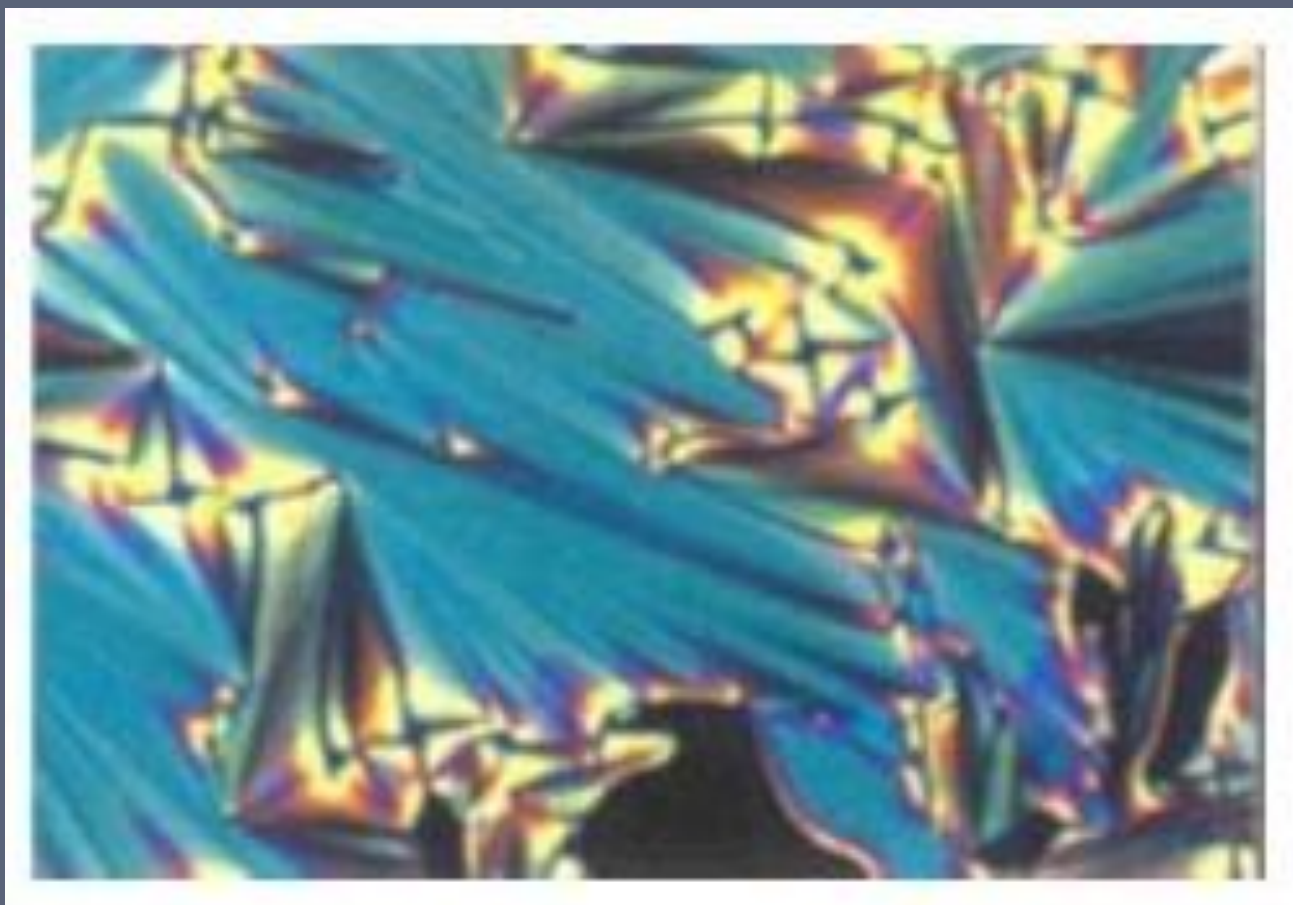
Смектические жидкие кристаллы

В общем случае смектические (Sm) кристаллы имеют слоистую структуру. Слои смектических А-фаз обладают подобной жидкости (случайной) упорядоченностью молекулярных центров с ортогональной ориентацией молекул на плоскости слоев. Молекулы обладают высокой подвижностью (например, возможностью вращаться вокруг длинных и коротких осей) и относительно высокой свободой перемещения. Вращение вокруг длинных осей, которому препятствует лишь небольшая потенциальная энергия, усредняет свойства в горизонтальных направлениях и вызывает проявление неосевых физических анизотропных свойств. В результате последних исследований было установлено, что в исключительных случаях возможно возникновение двуосных смектических А-фаз. Смектические С-фазы можно считать наклонными вариантами смектических А-фаз. Вследствие наклона они двуосные и обладают характерными оптическими текстурами. Также существует один вариант смектической C_{alt} фазы (который еще носит название смектической О-фазы), в котором происходит чередование направлений наклона смежных слоев. Поскольку молекулы обладают некоторой полярностью, данная фаза является примером антисегнетоэлектрической структуры. В группе гексатических смектических фаз B , I , F , M местная поперечная упаковка молекул слоев гексагональна и имеет корреляционную длину 15—60 нм. Это говорит об относительно большом боковом позиционном порядке слоев, который формально является коротким. Связь между смежными слоями слабая и имеет небольшой радиус действия. В смектических В-фазах молекулы ориентированы перпендикулярно плоскостям слоев. В F-фазах и I-фазах молекулы наклонены в направлении боковой стороны шестиугольника в F-фазах и по направлению к верхней части шестиугольника в I-фазах. Смектические M-фазы также относятся к группе гексатических фаз. Однако более точные сведения об этих структурах получить пока не удается. Поскольку молекулы не отклоняются при вращении вдоль длинных осей, то эффективные молекулярные формы могут быть описаны вращающимися цилиндрами.

Смектические фазы

Ортогональная фаза	Наклонные фазы			
 <p data-bbox="164 892 473 935">Смектическая А</p>	 <p data-bbox="811 892 1120 935">Смектическая С</p>	 <p data-bbox="1449 892 1787 935">Смектическая C_{alt}</p>		
 <p data-bbox="164 1178 473 1220">Гексатическая В</p>	 <p data-bbox="821 1178 1110 1220">Смектическая I</p>	 <p data-bbox="1468 1178 1767 1220">Смектическая F</p>		

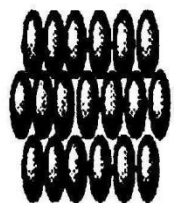
Смектическая фаза



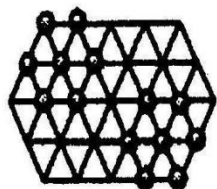
Мягкие кристаллы

Когда между слоями упорядоченных молекул присутствует дальняя корреляция, структуры имеют трехмерный порядок. Существует всего несколько структур подобного типа, имеющих определенное сходство со смектическими фазами *B*, *F* и *I*. Первоначально их называли «упорядоченные смектические фазы». Из-за их трехмерного порядка в современной номенклатуре они обозначаются как «мягкие кристаллические фазы». С химической точки зрения в жидких кристаллах они возникают как «низкотемпературные» фазы (по сравнению с нематическими и смектическими фазами). Мягкие кристаллические *B*-фазы (еще их называют *L*-фазами) представляют собой трехмерные смектические *B*-фазы, зачастую входящие в это же соединение, и разделяемые фазовым переходом с практически незаметными переходными эффектами. Существует несколько различных вариантов последовательностей упаковки слоев. Мягкие кристаллические фазы *G* и *J* являются трехмерными вариантами смектических фаз *F* и *I*. Помимо этих мягких кристаллов, связанных с гексатическими смектическими структурами, также существуют фазы с «елочным» порядком в слоях, возникающим вследствие отклонения вращения молекул от своих длинных осей. В мягком кристалле *E* молекулы ортогональны слоям. Молекулы в слоях распределены в моноклинной упаковке с зигзагообразной ориентацией используемых молекулярных осей (выглядит это в виде «елочки»). Мягкие кристаллические фазы *K* и *H* в слоях имеют «елочный» порядок. При этом молекулы наклонены к боковым сторонам моноклинной элементарной ячейки. Исследование мягких кристаллических фаз обычно производится в области жидких кристаллов. Следует отметить, что в отдельных соединениях было обнаружено множество фаз, структурные характеристики которых полностью изучить не удастся. Следовательно, вопрос отнесения этих фаз к определенным типам до сих пор остается нерешенным. Основная проблема заключается в том, что в некоторых случаях характеристики фаз указывают на их принадлежность к различным типам.

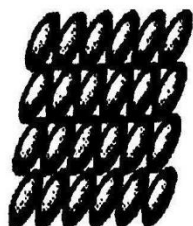
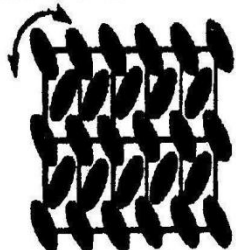
Мягкие кристаллические фазы



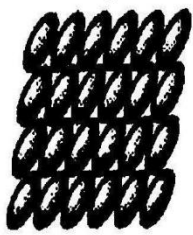
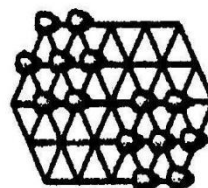
Кристаллическая *B*



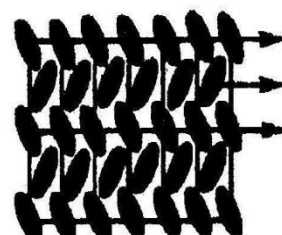
Кристаллическая *E*



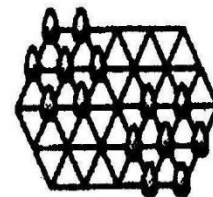
Кристаллическая *J*



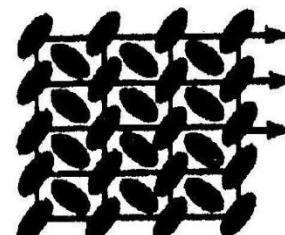
Кристаллическая *K*



Кристаллическая *G*



Кристаллическая *H*



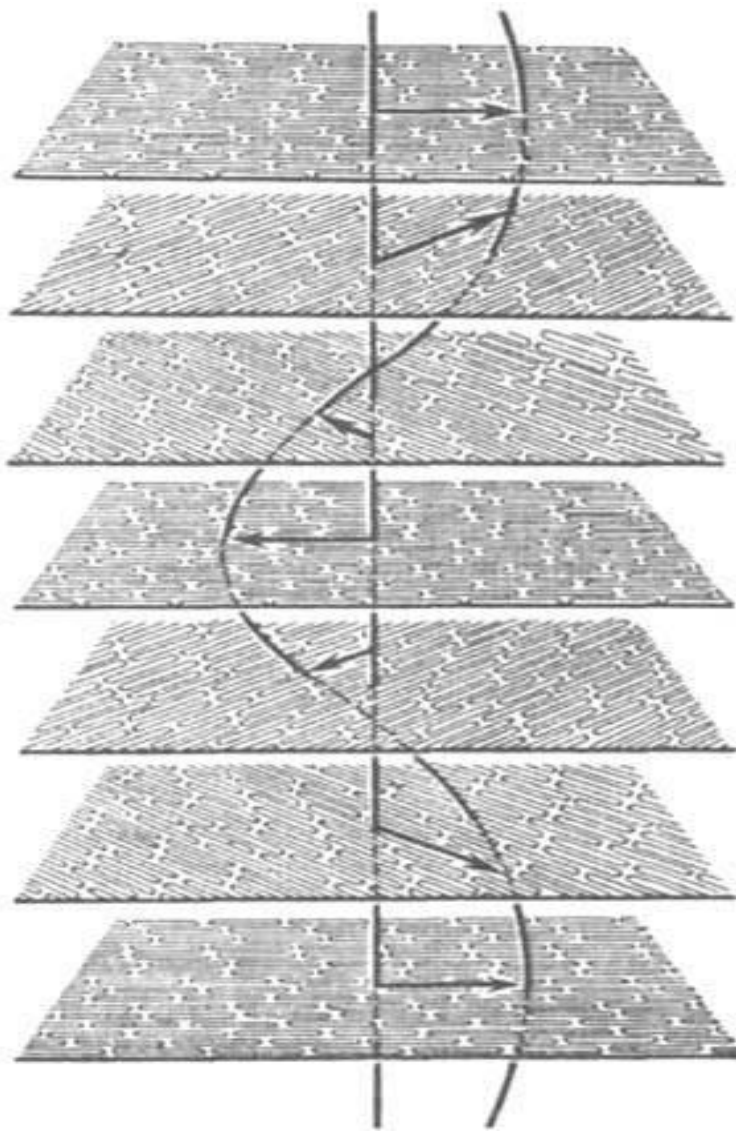
Фазовые типы хиральных молекул

- хиральная нематическая фаза;
- хиральная смектическая фаза.

Хиральная нематическая фаза

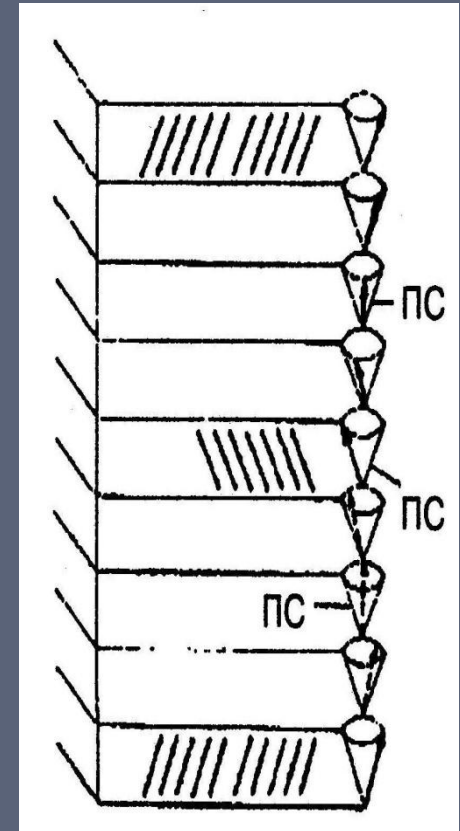
Хиральная нематическая фаза носит название холестерической, так как впервые была открыта в холестериновых производных. Квасислои данной структуры имеют нематический характер. Однако предпочтительные направления смежных слоев отклонены на небольшие углы, что приводит к образованию геликоидальной (винтовой) структуры. Данная геликоидальная структура имеет характеристическую степень p (в большинстве случаев — несколько микрометров). В зависимости от значения хиральности молекул, структура по своему характеру соответствует правовому или левому винту. Такие смеси хиральных молекул образуют обычные нематические фазы. Спиральность структуры вызывается выборочным отражением света с круговой поляризацией, сильной оптической активностью и образованием особых структур в хиральных нематических фазах. При механическом скручивании нематических слоев, полученных из нехиральных соединений и стабилизированных направляющими подложками, они приобретают свойства, аналогичные малоскрученным хиральным нематическим структурам. Такие нематические слои широко используются при производстве электрооптических дисплеев со скрученной структурой (TN-дисплеи, STN-дисплеи).

Хиральная нематическая фаза



Хиральная смектическая фаза

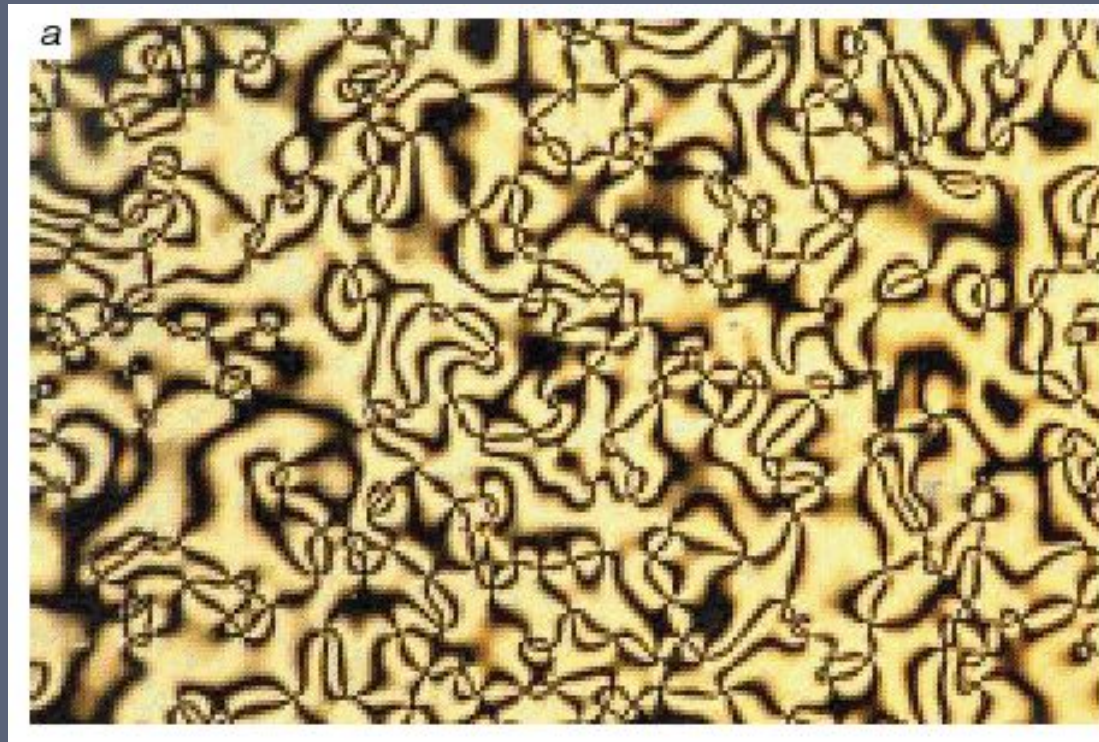
Структуры хиральных смектических фаз *A* и *B* аналогичны нехиральным вариантам. Но хиральность молекул добавляет этим фазам дополнительные свойства: очень слабую оптическую активность и электроклинный эффект. Уникальными свойствами обладают и смектические *C*-фазы, полученные из хиральных соединений. Помимо наклона структуры *C*-фазы, в смежных слоях проекция наклона плоскости слоя повернута на небольшой угол, вследствие чего образуется скрученная структура. Это скручивание обеспечивает свойства, аналогичные свойствам скрученных нематических структур (сильную оптическую активность и выборочное отражение света с круговой поляризацией), а также при этом образуются особые текстуры.



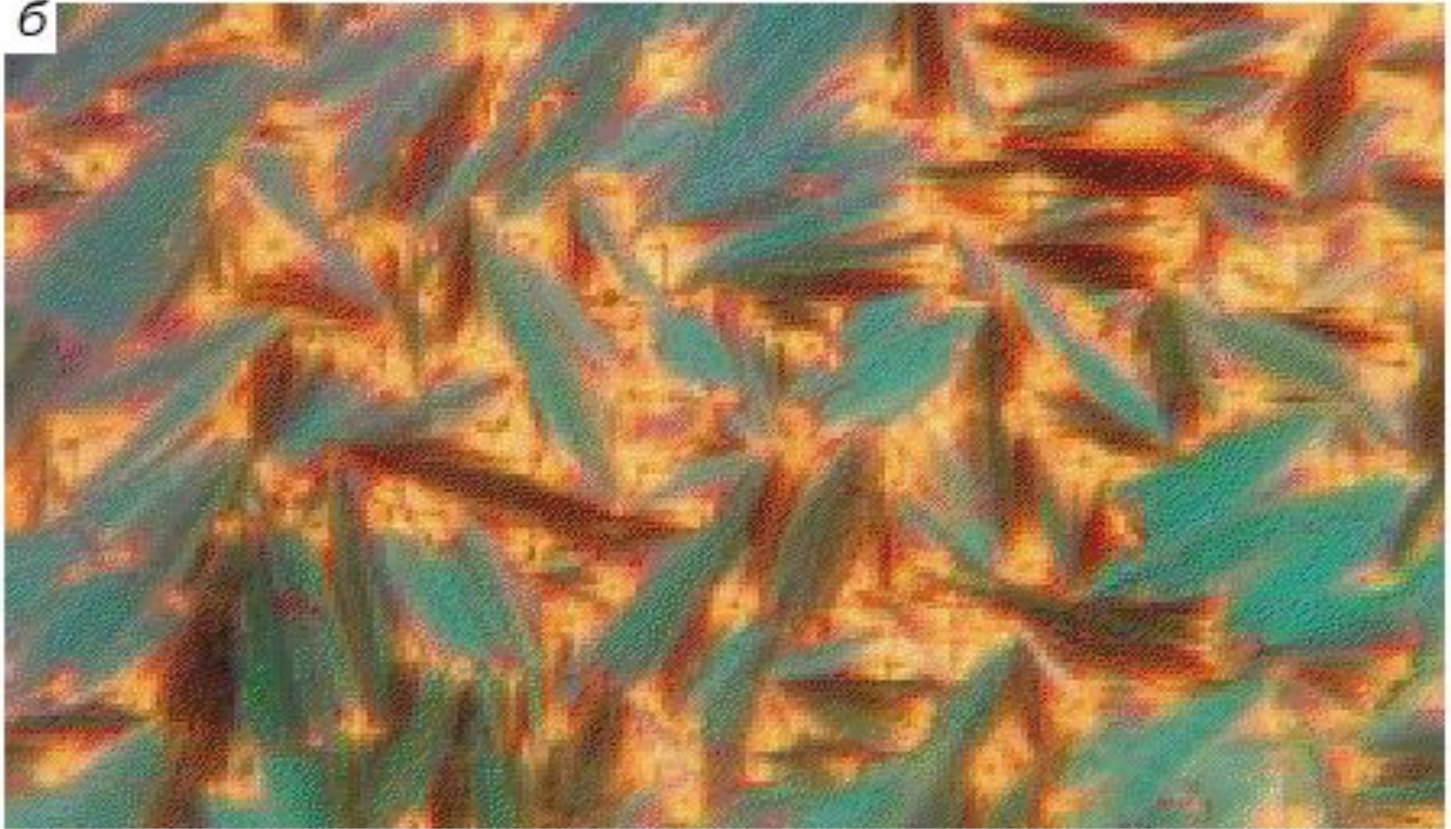
Когда соединения имеют боковой электрический дипольный компонент (что вполне нормально), в поверхностном слое развивается спонтанная поляризация. Поскольку ориентация этой спонтанной поляризации следует по направлению скручивания структуры, она гасится (гелиэлектричество). Структура может быть раскручена внешними полями или при взаимодействии с несущими стенками. В этом случае она приобретает сегнетоэлектрические свойства. Направление макроскопической спонтанной поляризации зависит от значения хиральности молекул. Сегнетоэлектрические свойства играют важную роль при производстве переключающихся дисплеев (поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических жидкокристаллических дисплеев). Впервые сегнетоэлектрические свойства жидких кристаллов были спрогнозированы и получены в смектических C^* -фазах. В хиральных соединениях I^* , F^* и M^* также присутствуют скрученные варианты смектических фаз I , F и M . В нескрученной форме эти фазы обладают сегнетоэлектрическими свойствами. В некоторых хиральных соединениях смежные слои смектических C^* -фаз имеют противоположный наклон, образуя при этом смектические C_A -фазы, аналогичные смектическим C_{alt} -фазам. При этом наклонные пары слоев находятся в скрученном положении. Смектические C_A^* -фазы являются антисегнетоэлектрическими, и при использовании электрических полей они могут быть переведены в сегнетоэлектрические C^* -фазы, которые используются при создании антисегнетоэлектрических жидкокристаллических дисплеев. Существуют также фазы, в которых чередуются сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические слои, что ведет к образованию смектических C^* -феррофаз с сегнетоэлектрическим качеством (обычно их обозначают $Sm Cg^*$ -фазы). Поскольку возможны различные взаимные расположения слоев, то существуют и различные сегнетоэлектрические фазы. Антисегнетоэлектрические свойства также были обнаружены в смектических фазах I_A^* и F_A^* , обладающих чередующимися направлениями наклона смежных слоев.

Основные текстуры жидких кристаллов

Нематические жидкие кристаллы характеризуются так называемой шлирентекстурой, представляющей собой систему тонких нитевидных линий (откуда, собственно, и произошло название нематической мезофазы) и точек с нитеобразными черными "хвостами". Эти линии называют дисклинациями (от греческого "клин" - наклон). Они представляют собой места резкого изменения направления ориентации длинных осей молекул.



6



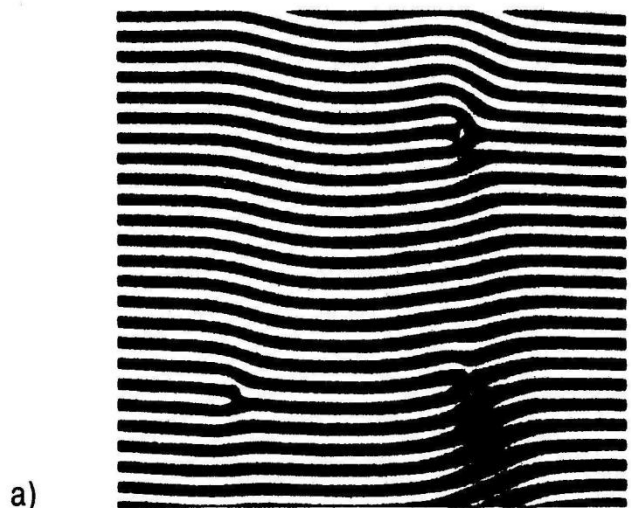
Характерной текстурой смектиков является веерная текстура, которая во многом напоминает кристаллы обычных твердых тел , что подчеркивает наибольшую аналогию в структурной организации двумерно-упорядоченных смектиков и трехмерно-упорядоченных кристаллов.



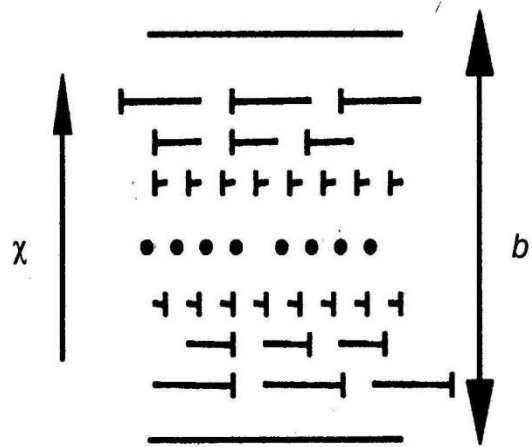
Неориентированные холестерики образуют конфокальную текстуру, которая состоит из отдельных и связанных между собой сложных образований, называемых конфокальными доменами

Дефекты в холестерической фазе

Холестерическая фаза содержит линейные дефекты двух видов: дисклинации и дислокации. Точечные дефекты в холестерической фазе отсутствуют. В интересующем нас масштабе длины холестерическая фаза характеризуется шагом p — расстоянием, на которое смещается направлятель n при повороте на угол 2π вокруг холестерической оси χ . Нематическая фаза — это холестерическая фаза с бесконечно большим шагом. Самый простой способ получения большой длины, сравнимой с длиной световой волны, — смешать нематическую фазу с небольшим количеством канадского бальзама (молекулы этого вещества хиральны). После этого холестерическая структура становится хорошо видна даже в поляризационный микроскоп (рис. 1, а). Направление молекулы (точнее, направление локальной оптической оси) обозначим n , холестерическую ось обозначим χ ; третье направление $\tau = n \times \chi$. Эти три направления являются направлятелями, поскольку изменение любого из них в противоположную сторону не меняет холестерическую ориентацию. Изменение n , χ и τ описывается векторными полями λ , χ и τ соответственно. Дефекты в холестерических фазах связаны с симметриями структуры. Такой вывод был сделан на основе следующих двух важных фактов. Во-первых, поскольку существует три типа направлятелей (n , χ и τ), то существует и три типа дисклинаций, имеющих много общего с дисклинациями в нематических фазах. Во-вторых, слоистая структура обуславливает проявление свойств, аналогичных смектическим фазам. Поэтому одним из направлений научных исследований в этой области является открытие дислокаций, которые могли бы нарушить эту периодичность.



а)



б)

Рис. 1. а — холестерический образец (8СВ и канадский бальзам) между пересеченными поляризационными микроскопами. В каждой полосе направлятель n поворачивается вокруг холестерической оси χ на постоянный угол π , перпендикулярный полосе. Ширина полосы составляет $p/2 \sim 2300$ нм (предоставлено доктором К. Бланком); б — изображение холестерической ориентации. Направлятель n представлен в качестве «гвоздя», головка которого лежит в лицевой плоскости картинки, а ножка — в обратной плоскости. Длина «гвоздя» представлена в проекции на плоскость рисунка

Дисклинация λ , τ и χ

Если рассматривать ориентацию линейного дефекта по отношению к повороту одной части кристалла относительно другой, то можно выделить клиновые дисклинации (параллельные повороту), дисклинация кручения (перпендикулярные повороту) и дисклинация смешанного типа. Дефект, который делает сингулярными направители τ и χ , но оставляет непрерывным поле λ , называется λ -дисклинацией. Подобная ситуация представлена на рис. 2, а для клиновой дисклинации прочностью $k = -(1/2)$. На рисунке показан разрыв симметрии на угол $2\pi |k| = \pi$ для векторных полей τ и χ . Следовательно, в тех местах петли, в которых направители τ и χ не определены, расположена линия дефекта. Эта дисклинация обозначается λ^- . Линия λ^+ прочностью $k = +(1/2)$ показана на рис. 2, б. На рис. 2, в изображена τ^- , клиновая линия прочностью $k = -(1/2)$, сингулярная для полей λ и χ , но непрерывная для поля τ . λ^- при соединении с λ^+ может исчезнуть, что показано на рис. 2, д. Линии χ — дисклинационные линии, которые ограничивают непрерывность поля χ .

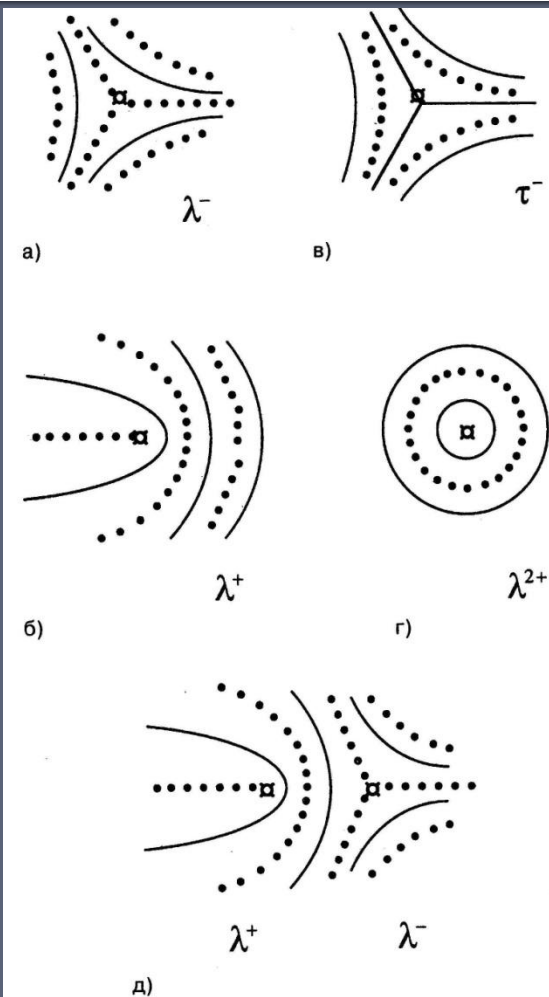


Рис. 2. Клиновые дисклинации в холестерической фазе: а — λ^- ; б — λ^+ ; в — τ^- ; г — λ^{2+} ; д — взаимодействие λ^+ и λ^- (Клеман и Лаврентович 2000)

Фактически, линии χ непосредственно связаны с дислокациями. На рис. 3, а показана клиновая дисклинация χ^+ . Этот объект можно рассматривать как дислокацию кручения, поскольку π -поворот вокруг оси χ и перемещение $p/2$ вдоль этой же оси складывается из одной и той же операции симметрии. В конечной конфигурации каждая холестерическая плоскость образует двумерную структуру $k=1/2$ (рис. 3, а), которая вращается по спирали вдоль линии χ с шагом p . Вектор Бюргера в данном случае $b = -p/2$. Исходя из эквивалентности дислокаций кручения и клиновых дисклинаций χ можно изобразить краевые дислокации и дисклинации кручения χ (рис. 3, б). Дислокации и χ -дисклинации полностью эквивалентны при любой форме линии. В общем случае имеет место выражение: $b = -kp$.

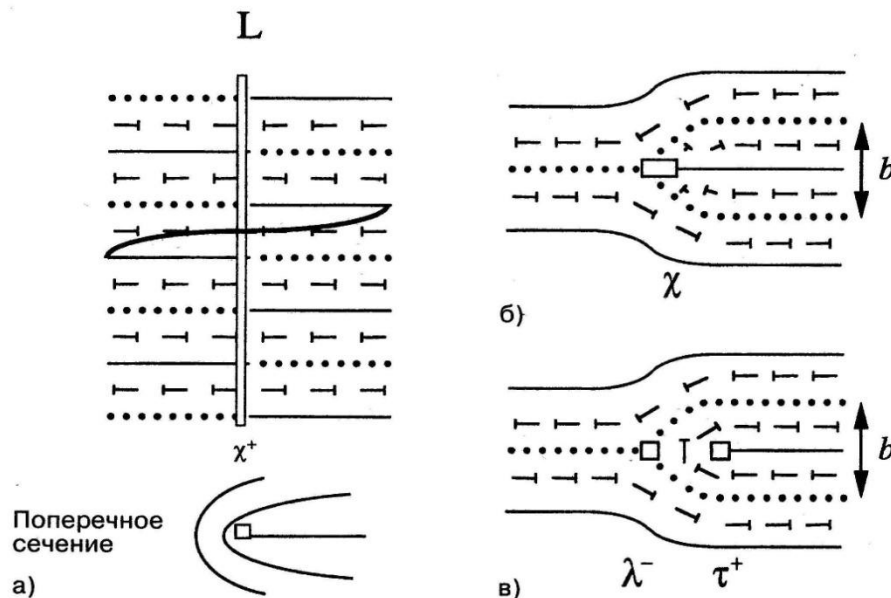


Рис. 3. Эквивалентности: а — клиновая дисклинация χ^+ — дислокация кручения; б — дисклинация кручения χ — краевая дислокация; в — краевая дислокация, ядро которой распадается на дисклинации λ^- и τ^+ (Клеман и Лаврентович 2000)

Дислокации

Главное свойство дислокаций в холестерических фазах — их способность распадаться на λ или τ дисклинации разных знаков, расположенные на расстояниях $p/4$. На рис. 3, в изображена та же дислокация, что и на рис. 3, б, с тем отличием, что в данном случае ее ядро распадается на дисклинации λ и τ^+ , расположенные друг от друга на расстоянии $p/4$. Вектор Бюргера в данном случае $b = p/2$. Распад дислокации (так же как и дисклинации χ) на две дисклинации λ или τ прочностью $|k| = 1/2$ связан с тем, что результатом двух противоположных вращений вдоль двух параллельных осей является смещение. Распавшиеся краевые дислокации наблюдались и в исследованиях клиновых образцов Гранжана-Кано. Сингулярности на рис. 1, а представляют собой краевые дислокации.

Фокальные конические домены, полигональные текстуры и другие типы дислокаций

В холестерических фазах часто присутствуют домены, аналогичные фокальным доменам смектических фаз, что вполне логично следует из одномерной периодичности. Однако, в отличие от смектических фаз, в холестерических фазах слои могут выдерживать большие искажения, поскольку шаг в них может меняться в широком диапазоне и без затрат энергии кручения. Как правило, холестерические слои в фокальных конических доменах имеют седлообразную форму. Полигональные текстуры представляют собой набор доменов, в которых слои практически параллельны и разделены границами, которые называются линейными дефектами (рис. 4).

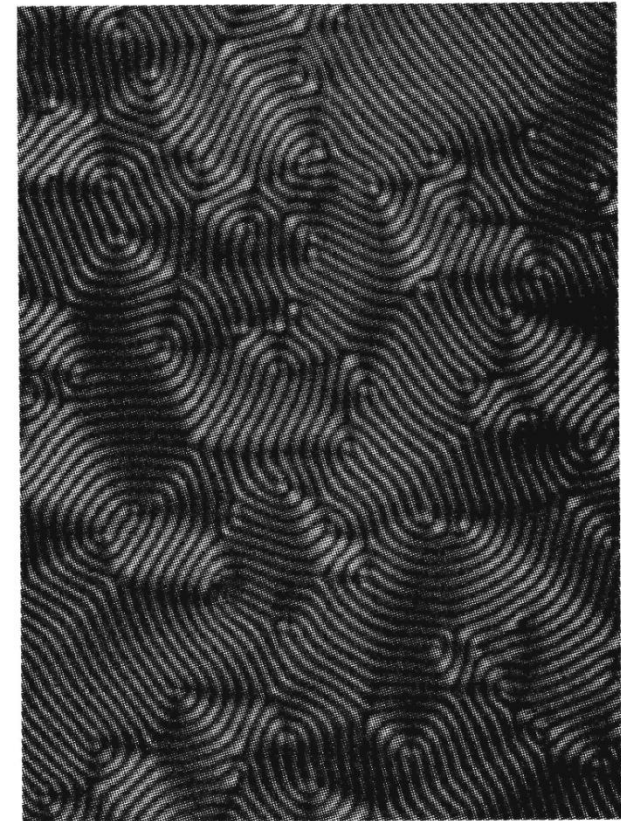


Рис. 4. Полигональная текстура 8СВ и канадского бальзама, пересеченная поляризационными микроскопами, $p/2 \sim 2000$ нм (снимок предоставлен доктором К. Бланком)

Масляные полосы представляют собой сложные скопления краевых дислокаций с большими противоположными значениями векторов Бюргера. Такие значения присутствуют только в тех образцах, границы которых параллельны холестерическим слоям (рис. 5). Масляные полосы разбивают образец на идеальные домены плоских слоев.

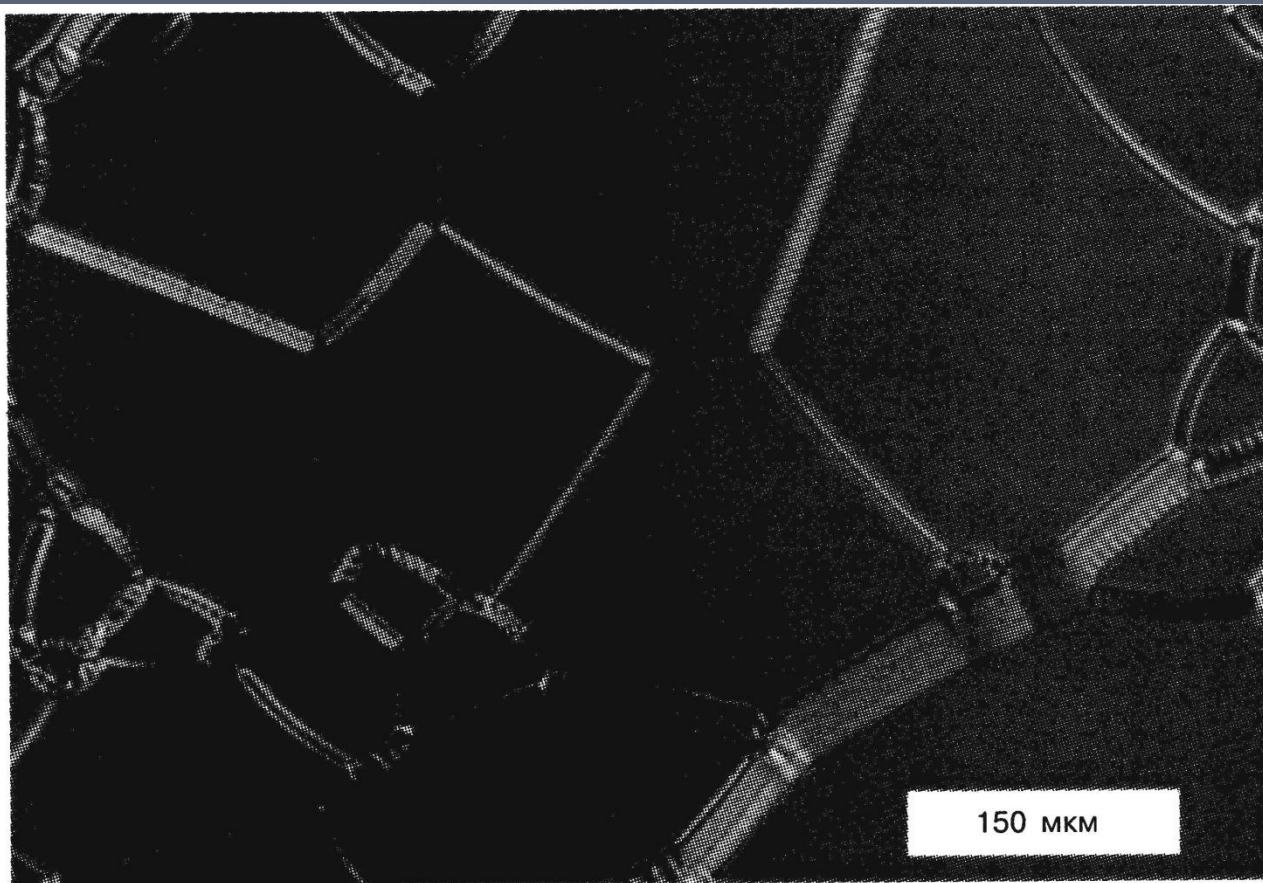


Рис. 5. Масляные полосы в холестерической фазе с малым шагом, пересеченной поляризаторами, $p/2 \sim 3000$ нм (снимок предоставлен профессором О.Д. Лаврентовичем)

Сферолиты Робинсона

Полужесткие холестерические биополимеры (а также некоторые термотропные холестерические фазы (рис. б)) имеют слоистые текстуры другого типа, которые называются сферолитами Робинсона. В данном случае слои имеют форму концентрических сфер. Молекулярная ориентация — сингулярная, поскольку в сфере невозможно отобразить непрерывное поле направлений. Общая прочность этих сингулярностей $k = 2$. Результаты наблюдений говорят о том, что либо сингулярность $k = 1$ проходит через целый сферолит вдоль его диаметра, либо линейный дефект $k = 2$ расширяется от поверхности до некоторой точки внутри сферолита (обычно это центр сферолита). Предположительно, линия $k = 2$ ослабляет несингулярную конфигурацию путем ее исключения.

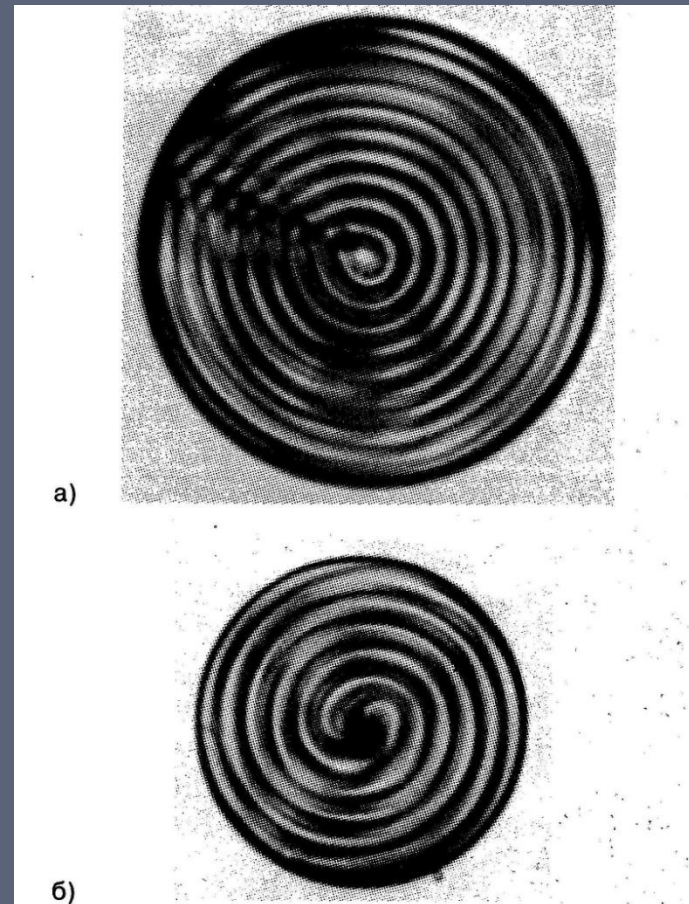


Рис. 6. Сферолиты Робинсона 8СВ и канадского бальзама. Линия дисклинации $k = 2$. В плоскости наблюдения (а) и перпендикулярно плоскости наблюдения (б) (снимок предоставлен доктором К. Бланком)

Дискотические жидкие кристаллы

Первые примеры термотропного мезоморфизма в дискотических системах были обнаружены в гексаалканоилоксибензолах (рис. 1, а) и гексаалкокси- и гексаалканоилокси-трифениленах (рис. 1, б).

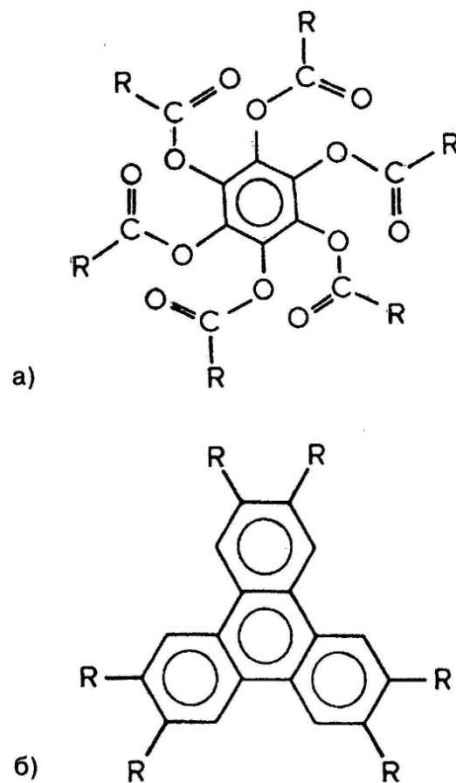


Рис. 1. а — гексаалканоилоксибензолы, $R = C_nH_{2n+1}$; б — гексаалкокси- и гексаалканоилокси-трифенилены, $R = C_nH_{2n+1}O$ и $C_nH_{2n+1}CO^*O$. Первые примеры дисковидных молекул с термотропным мезоморфизмом

Базовая структура столбчатой фазы приведена на рис. 2, а: диски расположены один поверх другого в виде столбцов, которые образуют двухмерную решетку. Выделяют несколько вариантов этой структуры: вертикальные столбцы (рис. 2, а), наклонные столбцы (рис. 2, б), гексагональная решетка, прямоугольная решетка и др. В некоторых случаях столбцы аморфные — молекулярные центры внутри каждого столбца расположены аperiодически (рис. 2, а, б). В других случаях молекулярные центры расположены более упорядочено, с большей привязкой к центральной оси столбца. Другие модификации: гексагональная пластическая столбчатая фаза, в которой дисковидные молекулы подвержены внутрисклончатому вращению вокруг оси столбца, при этом сохраняя трехмерный позиционный порядок молекулярных центров высокоупорядоченная столбчатая фаза, в которой в каждом столбце наблюдается геликоидальное размещение ядер (рис. 3). Исследования с использованием рентгеновских лучей высокого разрешения позволили получить важную дополнительную информацию об этих структурах. Измерения выполнялись на хорошо ориентированных монокристаллических образцах из свободно подвешенных жидкокристаллических проволок (длиной 1,5 мм и шириной 100—200 мкм). При этом столбчатая ось была параллельна оси проволоки. Исследования показали, что в каждом столбце плоские молекулярные ядра практически параллельны друг другу и ориентационно хорошо упорядочены. В то же время подвижные углеводородные цепи находятся в весьма неупорядоченном состоянии. Подобные выводы можно сделать и из спектроскопии ядерно-магнитного резонанса дейтерия.

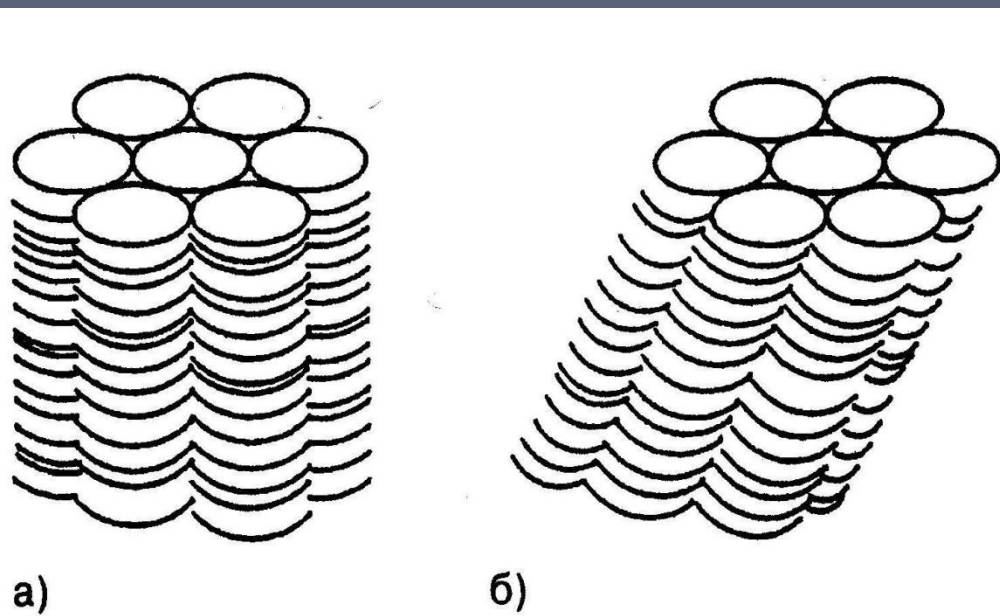


Рис. 2. Схематическое изображение столбчатых структур дисковидных мезогенов: а — вертикальные столбцы; б — наклонные столбцы

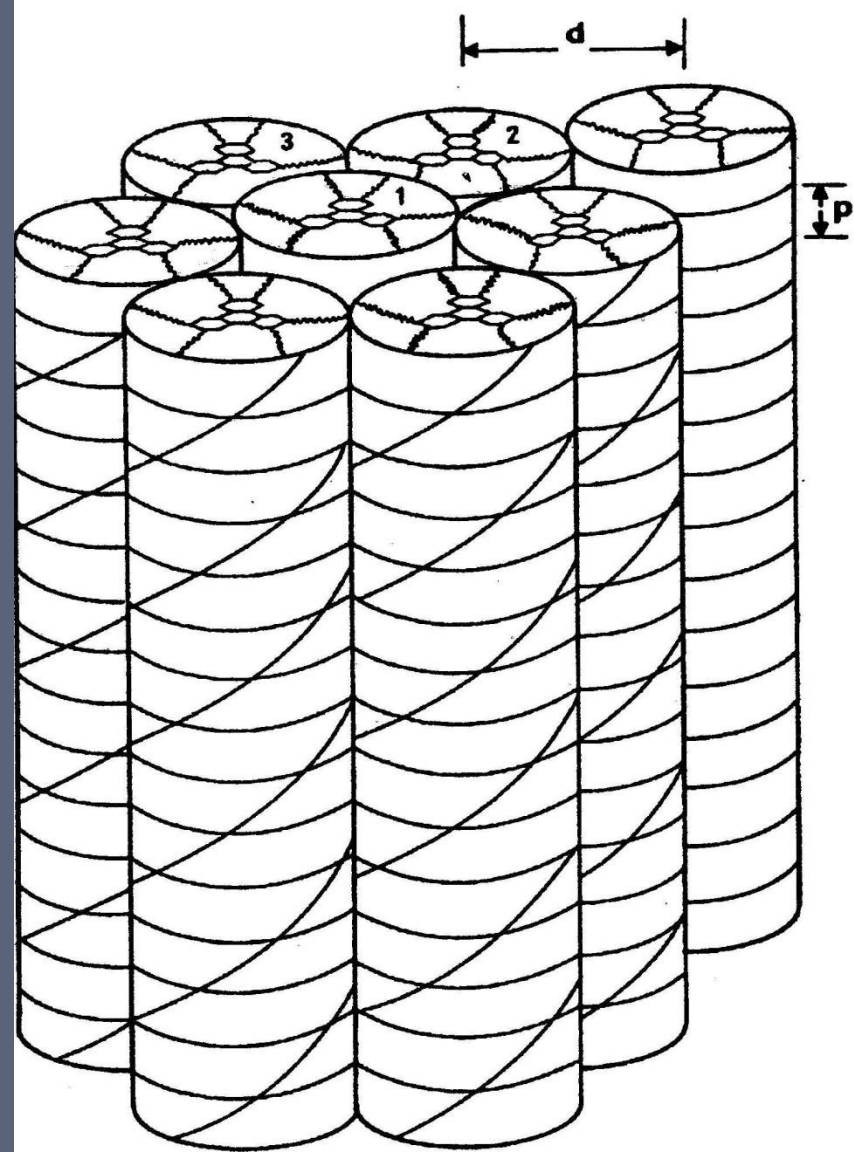


Рис. 3. Структура col_{hel} фазы гексагексилтиотрифенилена $R=SC_6H_{13}$. На диаграмме представлена трехстолбчатая сверхрешетка, в которой столбец 1 смещен на расстояние $p/2$ относительно столбцов 2 и 3; смежные столбцы имеют связанные винтовые фазы (Фонтес 1988)

Нематические дискотические ЖК

Дискотическая нематическая фаза (N_D) представляет собой жидкую фазу, содержащую шлиховые текстуры. Она имеет сходство с классической нематической фазой стержнеобразных молекул. Структура дискотической нематической фазы представлена на рис. 9, а: это ориентационно упорядоченное размещение дисков без переходного дальнего порядка. Однако в отличие от обычной нематической фазы N_d оптически отрицательна — направитель n является преимущественной осью ориентации молекулярной короткой оси или дисковой нормали. Данную фазу содержит относительно малое число соединений. На рис. 9, б приведен пример такого соединения.

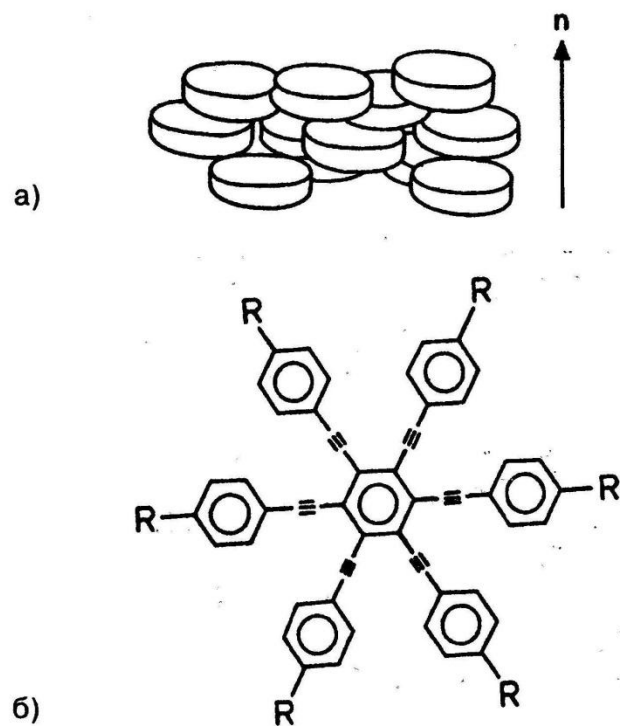


Рис. 9. а — схематическое изображение молекулярного порядка в дискотической нематической фазе (N_D); б — гексакис-(4-октилфенилэтинил)бензол, образующий N_D -фазу (Коэн и Праэфк 1987)

Свойства дискотической нематической фазы

Поскольку дискотическая нематическая фаза является каламитической, она обладает анизотропией таких физических свойств, как показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и магнитная восприимчивость. Анизотропные значения проявляют температурную зависимость. Знак и величина анизотропии определяется молекулярной структурой. По сравнению со стержнеобразными молекулами, плоская молекулярная структура дает отрицательный знак анизотропии оптических и магнитных свойств. Эта характеристика дискотических жидких кристаллов не позволяет достичь одноосного линейного упорядочения однородного магнитного поля. Для анизотропии диэлектрических свойств возможны оба знака, которые зависят от наличия постоянных дипольных моментов и их ориентации по отношению к короткой оси молекулы (к дисковой нормали). При повышенной температуре происходит усиление скручивания внешних бензольных колец, уменьшающим молекулярную анизотропию. В обычных стержнеобразных молекулах такое скручивание не оказывает воздействия на молекулярную анизотропию вследствие поворота молекулы вокруг длинной оси.

Характерным свойством нематической фазы является ее упругая характеристика, способствующая однородной ориентации общего направления осей. Существует три основных вида деформации: деформация растяжения, деформация кручения и деформация изгиба. Эти виды соответственно описываются коэффициентами упругости K_1 , K_2 и K_3 . Коэффициенты упругости дискотической нематической фазы определены только для нескольких соединений. Для некоторых мультииновых соединений показатели K_3 и K_1 определены с использованием вызванного деформацией электрического поля, а K_2 — из толщины критической ячейки, для которой в хиральных легированных образцах возможен переход от спиральной структуры к однородной ориентации. Полученные значения имеют тот же порядок величины, что и значения, полученные для каламитических жидких кристаллов. Если рассматривать эллипсоиды с различной формой анизотропии, то для дискообразных молекул (в отличие от стержнеобразных молекул нематических жидких кристаллов) можно вывести обратную последовательность упругих постоянных: $K_2 < K_1 < K_3$.

При одинаковой температуре вязкость нематических дискотических жидких кристаллов превышает вязкость каламитических жидких кристаллов на два порядка.

Особые свойства и потенциальное применение

- Двухосность тесно связана с молекулярной формой. Предполагается, что двухосность нематической фазы расположена между каламитической и дискотической нематическими фазами, хотя в настоящее время существуют сомнения о реальности ее существования в термотропных системах с малой молекулярной массой.
- За счет своей молекулярной формы дискотические соединения обладают отрицательным двупреломлением. Это свойство используется в промышленности при производстве полимерных компенсационных пленок для повышения цветовых характеристик сверхскрученных нематических (*STN*) дисплеев с большим углом просмотра.
- Поскольку нематические дискотические жидкие кристаллы обладают тенденцией формирования стеклообразного состояния, их можно использовать для хранения голографической информации (при умеренных температурах). Особому классу мультииновых соединений присущ характерный высокочувствительный эффект фотоэлектрического переориентирования. Изучается возможность использования дискотических материалов в качестве смазок.
- При смешении дискотических материалов с электронными акцепторами получен особый вид нематической фазы — тринитрофлуоронон. Формирование этого материала происходит следующим образом: взаимодействие с переносом заряда ведет к образованию столбчатых стержнеобразных супрамолекулярных сборок, формируя так называемую каламитическую нематическую фазу определенной концентрации. Похожие нематические фазы были получены при совместном растворении столбчатых жидких фаз и подходящих углеводородов (например, додекана). Для этих систем характерны такие явления, как выборочное отражение и полюсное переключение.

Жидкие полимерные дискотические кристаллы

Дискотические мезогены, состоящие из продолговатого и зачастую жесткого ядра, к которому прикреплены подвижные алкиловые боковые группы, обладают свойствами, характерными для жидких кристаллов (иногда говорят, что они имеют жидкокристаллические характеристики). Их жидкокристаллическая фазовая характеристика может меняться, начиная от свободной параллельной ориентации мезогенов с отсутствием позиционного порядка (наподобие горсти монет), которая называется нематической дискотической фазой N_D , и заканчивая высокоупорядоченной гексагональной упаковкой столбцов (наподобие сложенных столбиками монет), которая называется упорядоченной гексагональной столбчатой фазой Col_{ho} . В зависимости от упаковки мезогенов внутри столбца (упорядоченной, неупорядоченной или наклонной), можно получить различные фазовые структуры. Когда дискотические мезогены связаны между собой, они образуют полимеры, которые сохраняют (или даже стабилизируют) мезофазы мономеров. На рис. 1 показаны различные типы дискотических полимерных структур, которые можно разделить на три общих класса: полимеры с жестким стержнем, полуподвижные полимеры и сетевые полимеры. Структура с жестким стержнем может быть получена как при формировании жесткой основной цепи полимера вдоль центральной оси столбца (рис. 1, а), так и при связывании дискотических мезогенов по краю жесткими спейсерами (рис. 1, б). Известно два типа полуподвижных полимеров:

- полимеры со структурой главной цепи, в которой мезогены связаны подвижными спейсерами (рис. 1, в) — наподобие бусинок на нити;
- полимеры боковых цепей, мезогены которых прикреплены к подвижной основной цепи полимера за счет спейсеров (рис. 1, г).

Частным случаем являются полимеры боковых цепей с подвижной основной цепью полимера — фазидные системы (рис. 1, д), которые формируют столбчатые мезофазы. В этих материалах мезогены представляют собой плоские, заостренные элементы (как куски пирога), самособранные в столбцы. Если мезогены содержат более одной полимеризуемой единицы, то между основными цепями полимеров могут быть сформированы поперечные связи, которые образуют нерастворимые сети и эластомеры (рис. 1, е).

Большинство известных дискотических полимеров являются термотропными жидкими кристаллами.

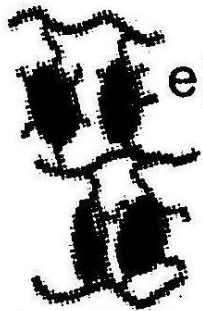
 Дискотический мезоген	С жестким стержнем	Полуподвижные		Сети
	Главной цепи	Главной цепи	Боковых групп	 е)
	 а)  б)	 в)	 г)  д)	

Рис. 1. Схематические структуры полимерных дискотических жидких кристаллов

Синтез

Существует три основных способа синтеза дискотических полимеров (в зависимости от конечной структуры полимера). Наиболее общая технология (рис. 3, способ I) начинается с получения дискотического мезогена, содержащего функциональную группу, которая может быть достигнута путем использования полимеризуемой единицы. Полученные дискотические мономеры обычно полимеризуются в мезофазе и приобретают столбчатую структуру. Для этой цели подходят акрилаты и метакрилаты, которые при добавлении соответствующего иницилирующего радикала и термической или фотохимической активации подвергаются радикальной полимеризации. Некоторые ненасыщенные системы (стилбены или производные фенилакриловой кислоты) так же могут участвовать в реакциях фотоприсоединения, формируя полимеры из мономеров, расположенных определенным образом. Если дискотические мономеры содержат две или более функциональные группы, то полимеры главной цепи могут быть получены при поликонденсации с реакционноспособными спейсерами. В ходе исследований для растянутых циклических мономеров, содержащих в кольце двойную связь, была использована метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Полученные в результате этого ненасыщенные основные цепи полимеров за счет каталитического гидрирования могут быть преобразованы в пересыщенный углеводород

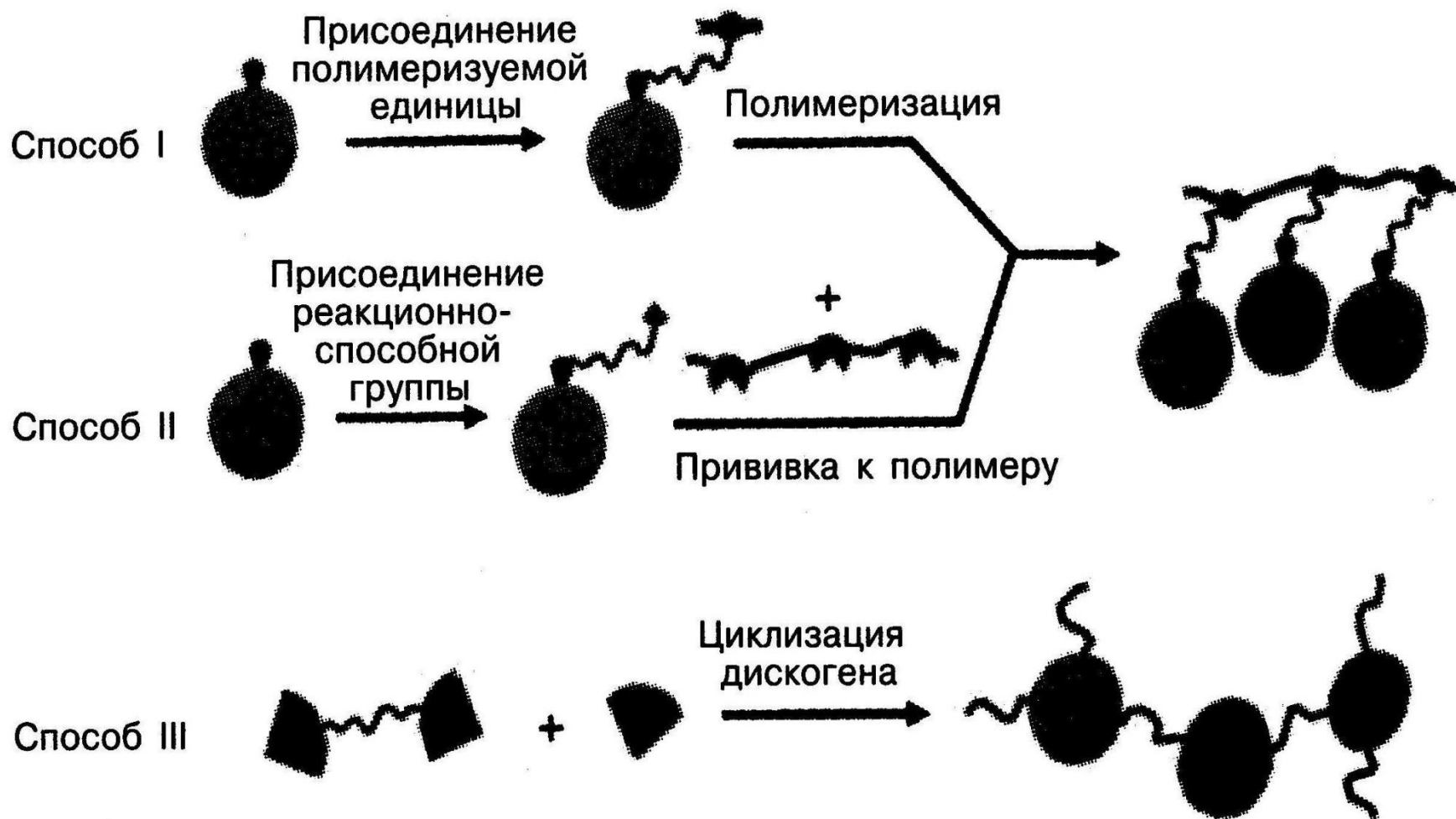


Рис. 3. Общие способы синтеза дискотических полимеров

К образованию полимеров боковых групп ведет прививка функционализированных дискогенов на предварительно сформированный полимер, содержащий реакционноспособную позицию (рис. 3, способ II). Таким же способом с использованием гидросилилирования могут быть синтезированы полисилоксаны с трифениленовыми боковыми группами, являющиеся одним из первых примеров дискотических жидкокристаллических полимеров .

Третий способ получения дискотических полимеров основан на реакции циклизации бифункциональных мезогенных субъединиц (рис. 3, способ III). Формирование полимера в данном случае происходит одновременно с дискотическим ядром, когда два мезогенных фрагмента, связанные спейсером, реагируют с лишними фрагментами одиночного мезогена. В зависимости от числа фрагментов, необходимого для формирования дискотического мезогена, могут быть получены либо линейные полимеры главной цепи (два фрагмента), либо полимерные сети (три фрагмента и более). Степень образования поперечных связей сети определяется концентрацией димерного фрагмента мезогена относительно одиночного фрагмента

Характеристика соединений и фаз

Наблюдается общая тенденция увеличения температуры очистки при повышении степени полимеризации. Стабильное значение температуры очистки достигается тогда, когда в полимере главной цепи на основе трифенилена содержится 10 мономерных единиц. В дискотических полимерах кристаллизация, как правило, не происходит. Но при нагревании, когда в полимере происходит переход от стекла к мезофазе, иногда наблюдается изотермическое стеклование. В мономере и полимере точки плавления — это отдельные экзотермические пики.

Упорядоченные домены, сформированные в мезофазе, вызывают появление характерных двупреломляющих текстур, которые являются индивидуальными для каждой мезофазной структуры. Столбчатые дискотические фазы при охлаждении из изотропного расплава вызывают формирование веерных или пальцевых текстур, что позволяет определить наличие этих фаз. При достаточно низкой вязкости рисунок двупреломления может быть искажен, что свидетельствует о наличии жидкокристаллической фазы. В дискотических полимерах при снижении температуры вязкость обычно увеличивается, а при комнатной температуре мезофаза замерзает (несмотря на то, что данная температура выше температуры стеклования).

Измерения рентгеновской дифракции жидкокристаллических полимеров позволили определить некоторые структурные параметры: высоту столбцов, геометрию упаковки (например, гексагональная, наклонная и т.д.), расстояние между мезогенными единицами в столбце, среднее межзатомное расстояние между алкиловыми боковыми цепями.

Для образцов с изотропным распределением мезофазных доменов можно определить общую длину упаковки. Для получения информации о столбчатой ориентации и положении мезогенных единиц образец должен быть макроскопически ориентирован. Макроскопическое линейное упорядочение может быть достигнуто в мезофазе полимеров за счет приложения внешних сил (например, растяжение), магнитных или электрических полей. Конечная ориентация зависит от структуры полимера и природы приложенной силы. В магнитных полях ароматические мезогены (например, трифенилены) поворачивают свое ядро параллельно вектору поля — из-за диамагнитного характера сопряженных π -систем. При механическом вытягивании образца в мезофазе столбцы могут быть ориентированы макроскопически вдоль одного направления. Ориентация направления столбца по отношению к вектору напряжения сильно зависит от структуры полимера. Это связано с тем, что приложенное напряжение наибольшее воздействие оказывает на основную цепь полимера, чем на дискотический мезоген. Таким образом, в дискотических полимерах главной цепи основные цепи могут быть ориентированы параллельно направлению растяжения, а оси столбцов — перпендикулярно этому направлению. В полимерах боковых групп основные цепи также ориентированы параллельно направлению растяжения. Однако с использованием рентгеновского рассеяния было установлено, что дискотические столбцы также линейно упорядочены параллельно направлению растяжения. Вызванная сдвигом ориентация столбчатых фталоцианинатополисилоксанов при переносе с поверхности раздела воздуха и воды за счет технологии Ленгмюра-Блоджетта является еще одним примером крупномасштабной ориентации за счет механических сил.

Применение

Была предложена возможность использования дискотических жидких кристаллов с низкой молекулярной массой для создания оптических компенсирующих слоев, позволяющих увеличить угол обзора скрученных нематических жидкокристаллических дисплеев. Полимерные дискотические материалы позволяют сочетать полезные оптические свойства и повышенные значения термической и механической устойчивости требуемой мезофазы, а также возможность макроскопического линейного упорядочения.

Наиболее интересным свойством полимерных дискотических жидкокристаллических фаз является их анизотропная проводимость. В мономерных трифениленах в столбчатой мезофазе была открыта очень высокая подвижность носителей заряда ($0,1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Такие высокие значения вызвали исследования возможности применения этих веществ в электрофотографии для изготовления устройств преобразования световой энергии в электроэнергию и в качестве «дырочных» транспортных слоев в органических светоизлучающих диодах. Функциональные устройства таких органических светоизлучающих диодов были разработаны для полимеров главной цепи и полимеров боковых цепей. Изменение электропроводности краун-эфира, замещенного фталоцианинами при выпаривании (для снижения содержания и окислирования газов), было использовано для демонстрации возможного применения фталоцианинов в качестве материалов для изготовления газовых датчиков. Также была рассмотрена возможность использования спинальных полисилоксанов этих эфирных фталоцианинов как молекулярных проводов, поскольку периферические стеки краун-эфиров обладают способностью хранения и транспорта ионов щелочных металлов вдоль столбцов.

Управление жидкими кристаллами

Основой любого жидкокристаллического индикатора является так называемая электрооптическая ячейка, устройство которой изображено на рис. 5. Две плоские стеклянные пластинки с нанесенным на них прозрачным проводящим слоем из окиси олова или окиси индия, выполняющие роль электродов, разделяются тонкими прокладками из непроводящего материала (полиэтилен, тефлон). Образовавшийся зазор между пластинками, который колеблется от 5 до 50 мкм (в зависимости от назначения ячейки), заполняется жидким кристаллом, и вся "сандвичевая" конструкция по периметру "запаивается" герметиком или другим изолирующим материалом (рис. 5). Полученная таким образом ячейка может быть помещена между двумя очень тонкими пленочными поляризаторами, плоскости поляризации которых образуют определенный угол с целью наблюдения эффектов ориентации молекул под действием электрического поля. Приложение к тонкому ЖК-слою даже небольшого электрического напряжения (1,5-3 В) вследствие относительно низкой вязкости и внутреннего трения анизотропной жидкости приводит к изменению ориентации жидкого кристалла. При этом важно подчеркнуть, что электрическое поле воздействует не на отдельные молекулы, а на ориентированные группы молекул (рои или домены), состоящие из десятков тысяч молекул, вследствие чего энергия электростатического взаимодействия значительно превышает энергию теплового движения молекул. В итоге жидкий кристалл стремится повернуться таким образом, чтобы направление максимальной диэлектрической постоянной совпало с направлением электрического поля. А вследствие большой величины двулучепреломления Dn процесс ориентации ведет к резкому изменению структуры и оптических свойств жидкого кристалла.

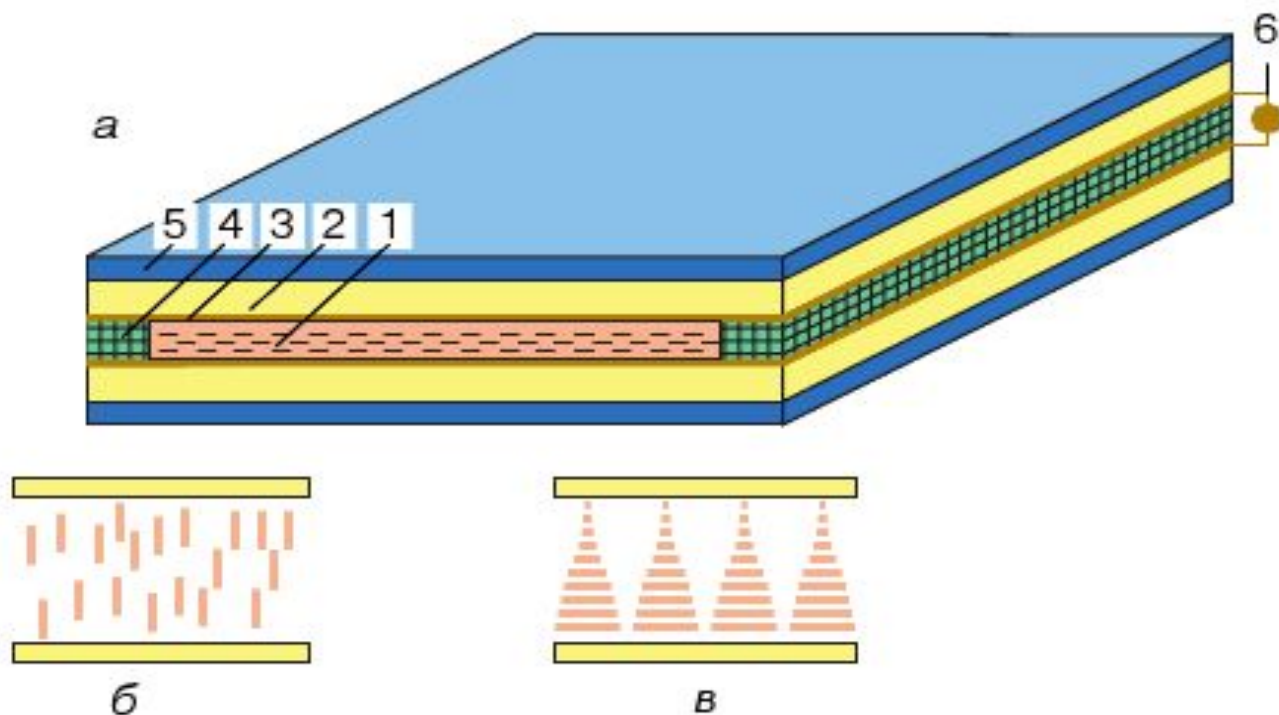


Рис. 5. Электрооптическая ячейка типа “сэндвич” с планарной ориентацией молекул (а) и схемы расположения молекул жидких кристаллов в ячейке: б – гомеотропная и в – твист-ориентация.

1 – слой жидкого кристалла, 2 – стеклянные пластинки, 3 – токопроводящий слой, 4 – диэлектрическая прокладка, 5 – поляризатор, 6 – источник электрического напряжения.

Впервые воздействие электрических и магнитных полей на жидкие кристаллы было исследовано русским физиком В.К. Фредериксом, и процессы их ориентации получили название электрооптических переходов (или эффектов) Фредерикса. Один из трех, наиболее часто встречающихся вариантов ориентации молекул показан на рис. 5, а. Это планарная ориентация, которая характерна для нематиков с отрицательной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon < 0$), когда длинные оси молекул параллельны стеклянным поверхностям ячейки.

Гомеотропная ориентация реализуется для жидких кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$) (рис. 5, б). В этом случае длинные оси молекул с продольным дипольным моментом располагаются вдоль направления поля перпендикулярно поверхности ячейки. И наконец, возможна твист- или закрученная ориентация молекул (рис. 5, в). Такая ориентация достигается специальной обработкой стеклянных пластинок, при которой длинные оси молекул поворачиваются в направлении от нижнего к верхнему стеклу электрооптической ячейки. Обычно это достигается натиранием стекол в разных направлениях или использованием специальных веществ-ориентантов, задающих направление ориентации молекул.

В основе действия любого ЖК-индикатора лежат структурные перестройки между указанными типами ориентации молекул, которые индуцируются при приложении слабого электрического поля. Рассмотрим, например, как работает ЖК-циферблат электронных часов. Основу циферблата составляет уже знакомая нам электрооптическая ячейка, правда несколько дополненная (рис. 6, а, б). Помимо стекол с напыленными электродами, двух поляризаторов, плоскости поляризации которых противоположны, но совпадают с направлением длинных осей молекул у электродов, добавляется еще располагающееся под нижним поляризатором зеркало (на рисунке не показано). Нижний электрод обычно делают сплошным, а верхний - фигурным, состоящим из семи небольших сегментов-электродов, с помощью которых можно изобразить любую цифру или букву (рис. 6, в). Каждый такой сегмент "питается" электричеством и включается согласно заданной программе от миниатюрного генератора. Исходная ориентация нематика закрученная, то есть мы имеем так называемую твист-ориентацию молекул (см. рис. 5, в и 6, а). Свет падает на верхний поляризатор и становится плоскополяризованным в соответствии с его поляризацией.

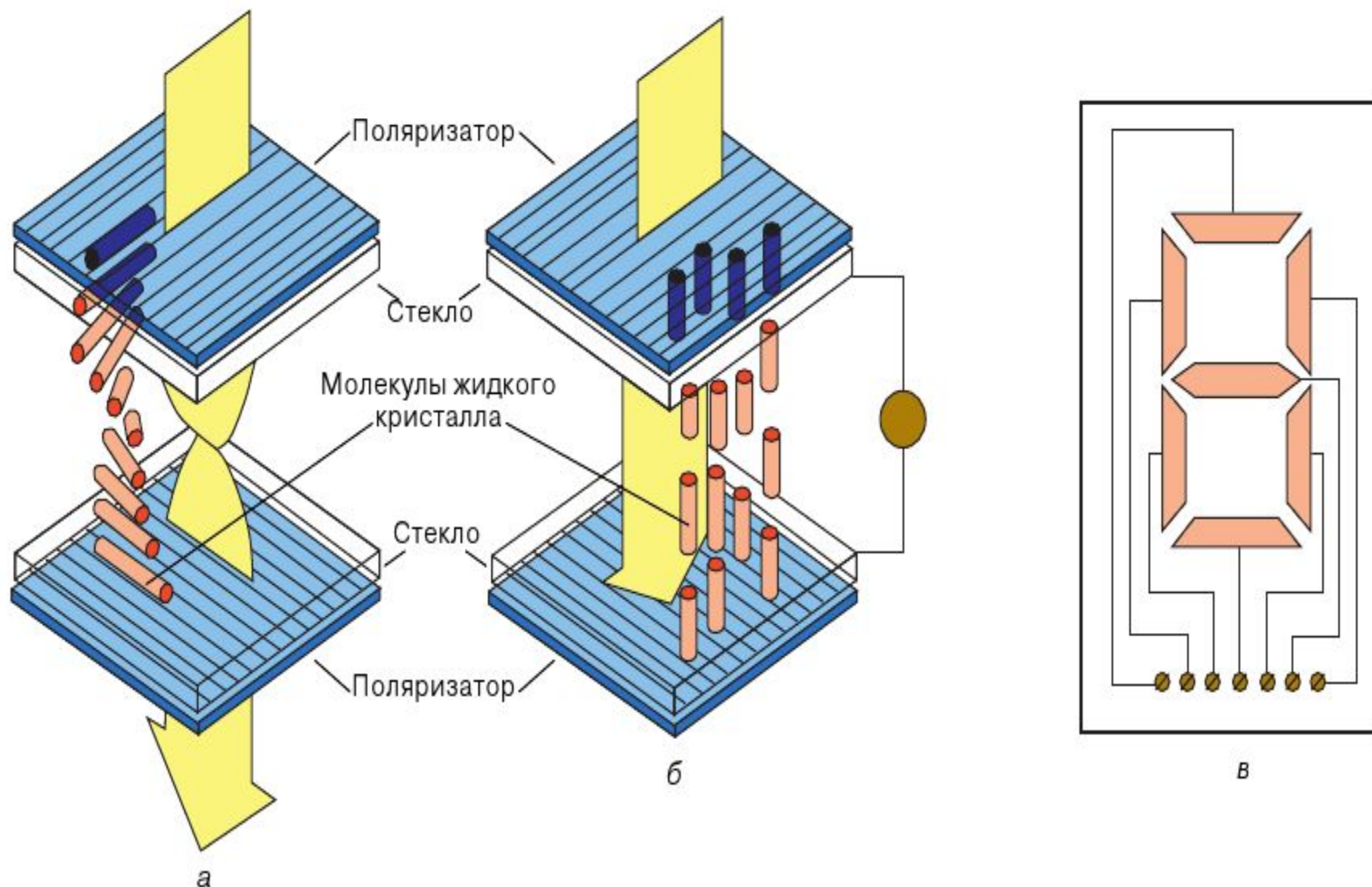


Рис. 6. Схема работы ЖК-индикатора на твист-эффekte: а – до включения электрического поля, б – после включения поля, в – семисегментный буквенно-цифровой электрод, управляемый электрическим полем.

При отсутствии электрического поля (то есть в выключенном состоянии) свет, "следуя" твист-ориентации нематика, меняет свое направление в соответствии с оптической осью нематика и на выходе будет иметь то же направление поляризации, что и нижний поляризатор (см. рис. 6, а). Другими словами, свет отразится от зеркала, и мы увидим светлый фон. При включении электрического поля для нематического жидкого кристалла с положительной диэлектрической анизотропией ($\epsilon_e > \epsilon_o$) произойдет переход от закрученной твист-ориентации к гомеотропной ориентации молекул, то есть длинные оси молекул повернутся в направлении, перпендикулярном к электродам, и спиральная структура разрушится (рис. 6, б). Теперь свет, не изменив направления исходной поляризации, совпадающей с поляризацией верхнего поляризатора, будет иметь направление поляризации, противоположное нижнему поляроиду, а они, как видно на рис. 6, б, находятся в скрещенном положении. В этом случае свет не дойдет до зеркала, и мы увидим темный фон. Другими словами, включая поле, можно рисовать любые темные символы (буквы, цифры) на светлом фоне, используя, например, простую семисегментную систему электродов (рис. 6, в).

Таков принцип действия любого ЖК-индикатора. Основными преимуществами этих индикаторов являются низкие управляющие напряжения (1,5-5 В), малые потребляемые мощности (1-10 мкВт), высокая контрастность изображения, легкость встраивания в любые электронные схемы (например, в автомобилях и самолетах), надежность в работе и относительная дешевизна. 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.