

УДК 532.783.

A. С. Сонин, Н. А. Чурочкина

ГАНС ЦОХЕР И ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмейанова РАН
ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия. E-mail: son@ineos.ac.ru

Рассмотрен вклад выдающегося немецкого ученого Ганса Цохера (1893–1969) в физическую химию жидкокристаллов. Рассказано о его жизненном и творческом пути. Подробно проанализированы его основные работы, которые привели к открытию минеральных жидкокристаллов. Рассмотрен вклад Цохера в исследование классических органических жидкокристаллов и в утверждение континуальной теории их макроскопических свойств.

Ключевые слова: жидкокристаллы, минеральные жидкокристаллы, нематики, смектики, лиотропный мезоморфизм, рои и континуум, теория упругости, константы упругости.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.3.16

A. S. Sonin, N. A. Churochkina

HANS ZOCHER AND LIQUID CRYSTALS

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
28 Vavilov St., Moscow, 119991, Russia. E-mail: son@ineos.ac.ru

The contribution of the prominent German scientist Hans Zocher (1893–1969) to the physical chemistry of liquid crystals is considered. His life and creative paths are told. His main works, which led to the discovery of mineral liquid crystals, are analyzed in detail. The contribution of Zocher to the study of classical organic liquid crystals and to the assertion of the continual theory of their macroscopic properties is considered.

Key words: liquid crystals, mineral liquid crystals, nematics, smectics, lyotropic mesomorphism, swarms and continuum, theory of elasticity, elastic constants.

Введение

В этом году исполняется пятьдесят лет со дня смерти выдающегося немецкого ученого Ганса Цохера (1893–1969). Он наряду с О. Леманом Ж. Фридлем, К. Озенем, В. Фредериксом, М. Франком и др. стоит в первом ряду основоположников науки о жидких кристаллах [1–3].

Цохер внес решающий вклад в открытие нового класса лиотропных жидких кристаллов, которые принято называть *минеральными жидкими кристаллами*. Это дисперсии ряда неорганических нано- и микрокристаллов в различных растворителях. Фундаментальные исследования Цохера этих дисперсий не только показали их непосредственное сходство с классическими термотропными и лиотропными органическими жидкими кристаллами, но и позволили установить основные их физико-химические свойства.

Цохер по праву считается одним из авторов так называемой концепции континуума, которая в противовес теории роев рассматривает жидкий кристалл как непрерывную анизотропную среду. Такой подход позволил описывать основные макроскопические свойства жидких кристаллов – упругость и поведение в электрических и магнитных полях. Кроме этих основополагающих работ Цохер известен своими исследованиями различных систем оптическими методами – поляризационно-оптическим и спектроскопическим.

Цохер прожил насыщенную различными политическими событиями жизнь, которая наложила свой отпечаток на его научные исследования. В настоящей работе мы подробно расскажем о его жизни и научных достижениях.

Жизненный путь

Эрнст Вернер Ганс Цохер (рис. 1) родился 27 апреля 1893 г. в Тюрингии, в Бад-Либенштейне в самом центре Германии. Его отец был ботаником и во время прогулок знакомил сына с растениями и минералами Тюрингии, прививая ему вкус к научной наблюдательности. После школы в 1912–1914 гг. Ганс изучал математику, физику и минералогию в университетах Лейпцига и Йене. Но началась первая мировая война, в которой Цохер принимал активное участие всего две недели, потому что был тяжело ранен в лицо. Он два года пролечился в госпиталях, но во время лечения часто посещал минералогический музей в Берлинском университе-

тете. После выздоровления Цохер учится в Берлинском университете, который окончил в 1919 г. Еще учась в университете, Цохер в 1917 г. стал ассистентом профессора Артура Розенгейма и под его руководством изучал коллоидные свойства солей оловянной и свинцовой кислот. Результаты этих исследований вошли в его докторскую диссертацию (опубликована в [4]), которую он успешно защитил в 1920 г.



Рис. 1. Эрнст Вернер Ганс Цохер (1893–1969)

Fig. 1. Ernst Werner Hans Zocher (1893–1969)

В этой работе Цохер действовал как чистый химик – были получены станинаты и плюмбаты натрия, калия, лития и изучены их растворимости при разных температурах. Было показано, что они образуют так называемые полуколлоидные растворы, обладающие свойствами коллоидов и кристаллоидов. По-видимому, в этой работе Цохер впервые соприкоснулся с коллоидной химией.

В 1922 году Цохер начал работать ассистентом крупного ученого Герберта Фрейндлиха в Институте физической химии и электрохимии Кайзера Вильгельма в Берлине. Здесь он начал свои исследования органических жидких кристаллов и дисперсных коллоидных растворов неорганических соединений (подробно см. ниже), а также изучал хеми- и фотолюминисценцию и фотоспектроскопию различных соединений [5–10].

Цохер проработал в этом институте до 1931 года. Параллельно в 1926 году он был избран по конкурсу приват-доцентом Берлинского университета, а в 1930 году стал там экстраординарным профессором.

В 1931 году он был назначен на должность экстраординарного профессора физической химии и электрохимии в Высшую немецкую техническую школу в Праге, где в конце XIX века работал Фридрих Рейнитцер – первооткрыватель жидких кристаллов. В 1937 году он стал полным профессором, директором Института физической химии и электрохимии при Высшей школе и деканом химического факультета.

Обстановка в конце 30-х гг. в Чехии была очень сложной. Правительство намеривалось закрыть немецкие высшие учебные заведения, уволить всех немецких профессоров, что вызывало большие волнения среди студентов. После захвата Германией Чехии в 1939 г. эти попытки закончились. Но у Цохера начались другие проблемы – он был женат на еврейке и высказывался критически о нацизме. Поэтому власти потребовали его увольнения. В марте его уволили из Высшей школы. Но Цохер продолжал работать на ее территории потому, что в это время он был техническим советником «Ассоциации химических и металлургических производств» и нескольких химических компаний, а экспериментальная работа этих компаний проходила в лабораториях Высшей школы.

Этот период был очень продуктивным для Цохера – он опубликовал 17 работ, посвященных жидким кристаллам.

К сожалению, не сохранились документы, которые рассказали бы о жизни Цохера и его семье в период с 1939 по 1945 г. Однако жизнь была тяжелая. После поражения Германии началось гонение на немецких профессоров и студентов. Были арестованы и отправлены в концлагеря около 1200 немцев, в том числе студентов и профессоров. Во время беспорядков были убиты около 30 профессоров немцев.

Выжившие ученые пытались устроиться в Австрии или в Германии. То же пытался сделать и Цохер, но неудачно. Но ему повезло – неожиданно от доктора Марио де Сильва Пинто пришло приглашение из Бразилии. Ему предлагалась должность директора Института минерального производства, который являлся департаментом Министерства сельского хозяйства. Это приглашение было поддержано А. Эйнштейном, Д. Франком и Р. Ланенбургом, которые свидетельствовали о его личных качествах, академических заслугах и демократических убеждениях. Последних двух Цохер знал по работе в Берлине, но с Эйнштейном лично не был знаком.

Цохер прибыл в Рио-де-Жанейро в 1946 г. Он продолжал свои работы по жидким кристаллам и флуоресценции. Кроме того, Цохер заинтересовался физикой твердых кристаллов, а именно их асимметрией [11–13]. Всего в Бразилии Цохер выполнил 20 работ.

В 1951 году Цохер был назначен руководителем Национального исследовательского совета Бразилии. В 1952 г. Цохер получил бразильское гражданство и стал полноправным членом Бразильской Академии наук. В 1964 г. он получил в Академии премию Эйнштейна за работы по исследованию формирования структур в золях. В эти годы Цохер активно участвовал в научной жизни Запада. Он часто выезжал на конференции в Германию, Францию, Англию, Израиль и Соединенные Штаты. Так в 1968 г. он выступал с основным докладом на 1-ой Международной конференции по жидким кристаллам в Кенте, о котором мы скажем ниже.

Ганс Цохер скончался 16 октября 1969 года на руках дочери.

Минеральные жидкие кристаллы

Все началось с так называемого эффекта Майораны. В 1902 г. итальянский физик К. Майорана обнаружил [14], что в магнитных полях 1,8 кЭ изотропные неорганические растворы хлорида железа, гидрата железа и диметилового эфира оксигидрата железа становились двупреломляющими. Но после снятия поля это двупреломление исчезало. Майорана считал, что он открыл магнитный аналог эффекта Керра.

В следующем году этот эффект изучил немецкий физик А. Шмаус из Института физики Мюнхенского университета [15, 16]. Он показал, что свежеприготовленный раствор гидроокиси железа в магнитном поле остается всегда изотропным. Но если дать раствору состариться до образования типичного золя, то эффект Майорана легко наблюдается. В результате Шмаус показал, что этот эффект обусловлен ориентацией анизометрических частиц золя в магнитном поле. Тест оказался на редкость простым – при перемешивании или встряхивании кюветы с образцом золя в магнитном поле двупреломление исчезает.

В 1915 году сотрудник Института физики и физической химии Высшей технической школы в Брауншвайге (Германия) Г. Фрейндлих показал [17], что золи пятиокиси ванадия становятся опти-

чески анизотропными и в электрических полях. В этом же году он и его сотрудники показали [18, 19], что оптическая анизотропия возникает и при течении золей пятиокиси ванадия. Им уже были известны результаты микроскопических исследований этих золей, в которых было показано, что частицы V_2O_5 имеют анизометрическую форму. Аналогичные результаты были получены у золя окиси железа Fe_2O_3 .

Диссельхорст и Фрейндлих [19] обратили внимание на сходство исследованных золей с жидкими кристаллами. «При этом получается, — писали они, — что удлиненные частицы V_2O_5 очень похожи на недавно принятые в теории Форлендера — Бозе рои. Но при этом следует отметить разницу, состоящую в том, что анизотропные расплавы однофазные, а золи V_2O_5 двухфазные. Кроме того, жидкие кристаллы имеют резкую точку перехода при превращении анизотропного расплава в изотропный, в то время как такой переход не наблюдается у двухфазного золя V_2O_5 » [19, с. 423].

Далее Диссельхорст и Фрейндлих отмечают, что жидкие кристаллы еще не удавалось ориентировать течением. Поэтому они проделали такой опыт: между двумя стеклами расплавляли *n*-азоксианизол или его смесь с *n*-азоксифенетолом и в жидкокристаллической фазе сдвигали одно стекло относительно другого. Появлялась явная анизотропия. Следовательно, типичные жидкие кристаллы, как и пятиокись ванадия, ориентируются течением. Это еще более укрепило их во мнении, что водные растворы V_2O_5 очень похожи на жидкие кристаллы.

Эти результаты Фрейндлих доложил [17] на заседании Немецкого электрохимического общества в 1916 г. Здесь впервые он указал, что при течении золя V_2O_5 наблюдается типичная для жидких кристаллов шлирен-текстура. Фрейндлих подчеркнул «похожесть» изученных золей на жидкие кристаллы, но в то же время указал на существенное, по его мнению, различие между ними. Во-первых, термотропные жидкие кристаллы являются однофазными системами, в то время как золи — двухфазные системы. Во-вторых, жидкие кристаллы образуют между двумя стеклами однородно ориентированные оптически анизотропные препараты, золи же не образуют. В-третьих, в исходном состоянии золи прозрачны, а жидкие кристаллы — мутные. Отсюда он сделал осторожный вывод: «Теперь все уже склоняются к мысли, что золь V_2O_5 с разных точек зрения является увеличенной

моделью анизотропного расплава» (т. е. термотропного жидкого кристалла — авторы) [17, с. 31].

По докладу Фрейндлиха развернулась дискуссия, которая касалась главным образом вопроса о том, являются ли частицы V_2O_5 кристаллическими или аморфными. Сам Фрейндлих считал вопрос неясным, так как наряду с доказательством кристалличности частиц, следовавшим из микроскопических исследований, при коагуляции золей выпадал явно аморфный осадок. Однако, как показал в дискуссии известный специалист в области коллоидной химии Жигмонди, это не противоречит утверждению о кристалличности частиц пятиокиси ванадия.

Микроскопические исследования [20–22] подтвердили точку зрения Жигмонди и показали, что структурной единицей изученных золей являются анизометрические кристаллические частицы.

Это дало возможность Сцеугвари сделать следующий вывод: «Эти факты приводят к интересной аналогии с жидкими кристаллами. Совершенно ясно, что золи типа пятиокиси ванадия формально являются полной аналогией жидким кристаллам — в них также имеются одинаково ориентированные рои удлиненных молекул. Описанный золь пятиокиси ванадия дает, до некоторой степени, расширенную картину жидкого кристалла. Различия, показанные двумя этими областями, имеют двойственный характер. Прежде всего, отдельными элементами жидких кристаллов являются молекулы, а в золях эти элементы имеют дисперсионные размеры во много десятков раз больше молекулярных. Второе различие состоит в двухфазности золя против однофазности жидкого кристалла. Частицы золя разделены друг от друга жидким слоем, вследствие чего они являются гетерогенными системами, способными к коагуляции, чего у жидких кристаллов нет» [22, с. 306].

Таким образом, видно, что эти различия явились главным тормозом на пути признания этих золей жидкими кристаллами. Понадобилось еще много времени и масса усилий, чтобы преодолеть этот тормоз и увидеть за аналогией одинаковую сущность. Эту сущность прояснилась благодаря работам Г. Цохера и его сотрудников из Института физической химии и электрохимии в Берлине.

Первая работа Цохера называлась «Золи с несферическими частицами» [23]. Она была опубликована в 1921 г. и, как следует из введения, инициирована статьей Диссельхорста, Фрейндлиха и Леонарда [18].

Цохер тоже изучал возникновение двупреломления при течении дисперсий. Главное внимание он уделил золю пятиокиси ванадия. Он использовал полуторогодичный золь первоначальной концентрации 2 г/л, который разбавлялся в процессе экспериментов в 10–50 раз. В экспериментах золь капал через тонкую пипетку на плоское дно круглой мензурки. Растекающийся золь наблюдался в поляризованном свете. На рис. 2 показан образец золя V_2O_5 , демонстрирующий двупреломляющую текстуру. Интересно, что при течении этот золь проявляет и дихроизм.

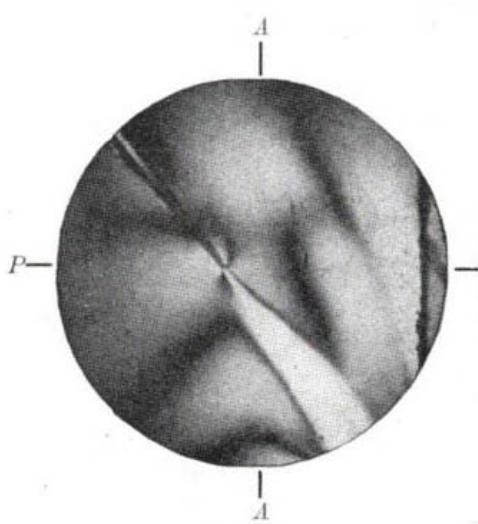


Рис. 2. Двупреломляющая текстура золя V_2O_5 в процессе течения. Вверху слева виден капилляр. А и Р – направления анализатора и поляризатора, соответственно [23]

Fig. 2. The birefringent texture of the sol V_2O_5 in the process of flow. At the top left, the capillary A and P are visible – the directions of the analyzer and polarizer, respectively [23]

В результате аналогичных опытов Цохер обнаружил, что индуцированное течением двупреломление показывают растворы мыл, сусpenзии красителей, золи бензопурпуринса, бензобраина, примулина, натриевой соли ализаринсульфокислоты, *n*-азоксианизола, *n*-азоксифенетола, антрацена, ценаризин-оранжа и анилина синего.

В спокойном состоянии многие золи показывают коноскопический крест как оптически однозначные твердые кристаллы. При вращении образца как целого этот крест поворачивается – при повороте по часовой стрелке крест поворачивается

против часовой стрелки примерно на 22° и при повороте против часовой стрелки – по часовой стрелке. Этот угол примерно одинаков для разных золей и практически не зависит от концентрации и скорости поворота.

Двупреломление золя V_2O_5 уменьшается при старении. Индуцированное течением двупреломление со временем уменьшается как у золей пятиокиси ванадия, так и бензопурпуринса. Рентгеновские исследования В. Янске методом Дебая – Шеррера кристаллического V_2O_5 и полученного из золя показали полную идентичность их структуры. Знак двупреломления золей растворов мыл зависит от возраста и концентрации. Цохер считал, что это обусловлено формой частиц золей. С изменением условий вытянутые частицы становятся плоскими, что и приводит к смене знака двупреломления. Этим же он объясняет интересное явление в золях анилина синего – в красной области спектра эти золи имеют отрицательное двупреломление, а в оранжево-зеленой области двупреломление положительное. Золи бензопурпуринса имеют отрицательное двупреломление. Оно исчезает при нагревании. При добавлении сильного электролита двупреломление при течении возникает снова. В этом золе наблюдалась интересная текстура – наряду с областями неупорядоченного вида появлялись и росли двупреломляющие веретенообразные образования с утонченными концами. Цохер посчитал их продуктами коагуляции.

Эта работа носила «пристрелочный» характер, Цохер только прощупывал дальнейшие подходы к проблеме. В этом контексте интересно, что в нескольких местах статьи, описывая свои результаты, Цохер указывал на их сходство со свойствами жидкокристаллов.

Подробное исследование индуцированного дихроизма и двупреломления пятиокиси ванадия Цохер опубликовал совместно с Фрейндлихом и Стапельфельдтом в двух больших статьях [24, 25] в 1924 г.

Для получения количественных результатов авторы соорудили довольно сложную установку, в основу которой был положен метод Цохера – истечения золя из прямоугольного капилляра. При этом было предусмотрено, что плоскость капилляра должна быть перпендикулярна направлению света. Кроме того, золь должен течь с постоянной скоростью и при постоянной температуре. Освещение золя осуществлялось монохроматическим

светом в зеленой области спектра, а двупреломление Δ измерялось с помощью компенсатора Бабине. Поэтому Δ было представлено в виде разности показателей прибора. Дихроизм I' измерялся по разности пропускания света в двух направлениях – по потоку α и перпендикулярно ему α_{\perp} , а именно, $I' = \lg(\alpha_{\perp}/\alpha)$.

В первую очередь измерялось влияние скорости течения золя на двупреломление и дихроизм. Был исследован золь концентрацией 0,22 %, который хранился при 20 °С. Результаты представлены на рис. 3. Хорошо видно, что кривые двупреломления и дихроизма по форме похожи. При этом отношение I'/Δ уменьшается с ростом скорости потока. У молодых золей двупреломление и дихроизм одинаково растут со скоростью потока. У старых золей эти кривые пересекаются.

Авторы [24] считают, что в молодых золях частицы еще маленькие и не объединены в агрегаты, и поэтому их оптические параметры линейно зависят от скорости. При этом сами частицы ориентированы под углом 45° к направлению потока. В старых золях все частицы ориентированы потоком и их количество увеличивается со скоростью движения. Это приводит к росту оптических параметров и объясняет вид их зависимости. Подробно исследовано и влияние старения на оптические свойства золя пятиоксиев ванадия. Золи подвергались старению в термостате при температуре

20 °С. Двупреломление и дихроизм измерялись тоже при этой температуре. Скорость потока в некоторых экспериментах была 1,6 см³/с, хотя в большинстве случаев измерения проводились при скорости 3,3 см³/с. Результаты экспериментов показаны на рис. 4.

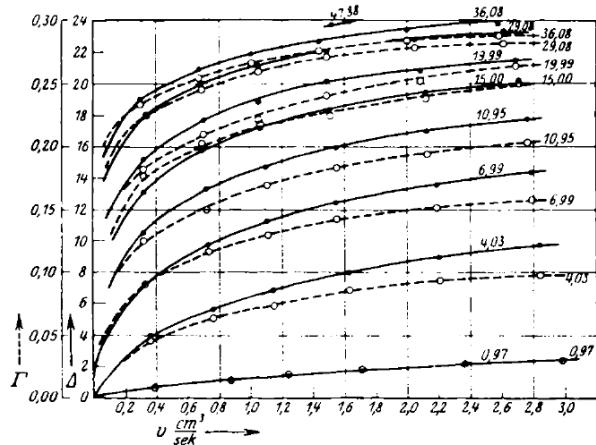


Рис. 3. Зависимость двупреломления Δ и дихроизма I' от скорости потока v . Сплошные кривые относятся к двупреломлению, пунктирные – к дихроизму. Цифры на кривых указывают возраст золей [24]

Fig. 3. Dependence of birefringence Δ and dichroism I' on flow velocity v . The solid curves relate to birefringence, the dotted ones refer dichroism. The numbers on the curves indicate the age of the sols [24]

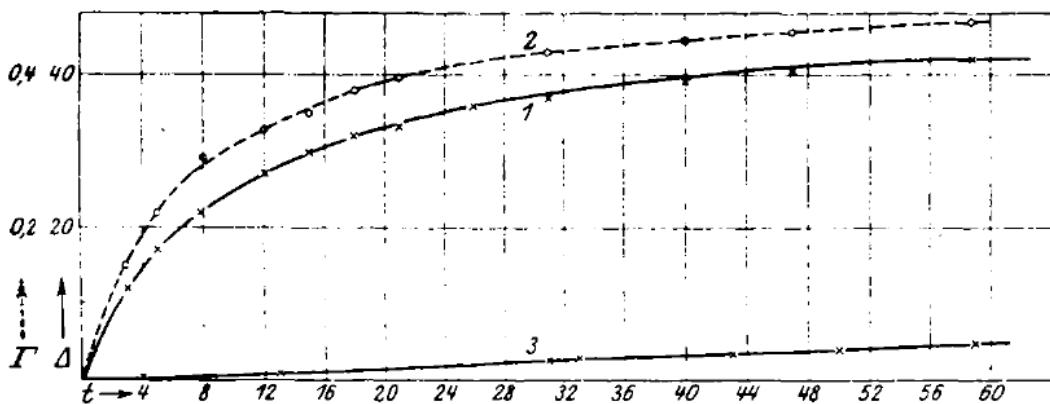


Рис. 4. Зависимость двупреломления Δ и дихроизма I' от времени старения t в днях. Кривые 1 и 2 относятся к быстро стареющим золям, кривая 3 – к медленно стареющим золям [24]

Fig. 4. Dependence of birefringence Δ and dichroism I' on the aging time t in days. Curves 1 and 2 relate to rapidly aging sols, curve 3 – to slowly aging sols [24]

Как хорошо видно, с ростом времени старения двупреломление и дихроизм равномерно увеличиваются. Причем быстро стареющие золи явно стремятся к предельным значениям оптических параметров. В медленно стареющем золе не заметно стремление к предельному значению двупреломления. Оно изменяется медленно, и требуется для этого три месяца. Влияние температуры на старение изучалось следующим образом: полученный золь делился на три части, которые старились при трех температурах: 20°, 30° и 40 °C. В другой серии опытов старение проводилось при температурах 0°, 20° и 30 °C. Измерения проводились при температуре 20 °C, т. е. не при температуре старения. Было показано, что зависимость двупреломления и дихроизма от температуры очень сильная. Так, при увеличении температуры старения от 20° до 40° двупреломление увеличивается примерно в несколько раз.

Что касается влияния концентрации золя на анизотропию оптических параметров, то авторы [24] считали этот вопрос довольно сложным. При разбавлении состарившегося золя равновесие наступает только после продолжительного времени. Так, если золь первоначальной концентрации 0,48 % разбавляется до концентрации 0,096 %, то при постоянной скорости потока 1,4 см³/с Δ через 625 часов уменьшилось с 11,01 до 7,32, а I' с 0,182 до 0,111. Это можно объяснить исчезновением в золе агрегатов частиц и последующим растворением самих частиц. Также трудно объяснить влияние концентрации золя на скорость старения. Далее показано, что при повышении температуры двупреломление и дихроизм уменьшаются практически линейно.

Во второй работе [25] исследовалась связь направления анизотропии с градиентом скорости потока золя. Ранее мы уже говорили, что Цохер [23] наблюдал так называемый вихревой крест при вращении золя в цилиндрическом сосуде. В этой работе была собрана сложная установка, состоящая из двух коаксиальных цилиндров, внешний из которых вращался, а внутренний – покоялся. Наблюдение в поляризованном свете проходило по оси цилиндров. В поле зрения были видены четыре хвоста креста (рис. 5), которые поворачивались при течении золя, вызванного вращением внешнего цилиндра. Угол их поворота Ψ и служил индикатором влияния условий эксперимента на ориентацию частиц V₂O₅.

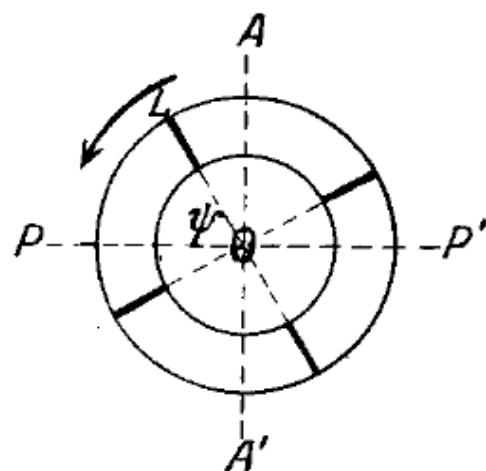


Рис. 5. Схема, показывающая вид сверху цилиндров и хвосты креста, угол поворота Ψ которых служил индикатором эксперимента [25]

Fig. 5. The diagram shows top view of cylinders and tails of the cross, the rotation angle Ψ of which served as an indicator of experiments [25]

В этой работе было показано, что угол Ψ практически не зависит от толщины слоя и концентрации золя. Он увеличивается с ростом градиента скорости течения и с возрастом золя и уменьшается с повышением температуры. Температурный коэффициент в интервале 10° равен 2,3. Такое поведение авторы [25] объясняют упругостью частиц золя. В молодых золях упругость очень маленькая, и при небольших градиентах скорости течения золь ведет себя как твердое тело ($\Psi = 45^\circ$). По мере старения золя и росте градиента скорости этот угол приближается к 90°. В этом случае Ψ уже не что иное, как угол максимальной деформации, который включает в себя и направление минимального градиента скорости потока. Введя в рассмотрение проблему влияния скорости на ориентацию частиц золя, Цохер, естественно, попытался определить связь сопротивления трению и направление деформаций отдельных элементов золя, т. е. найти направления анизотропии при различных скоростях течения. Этому вопросу он с соавторами посвятил две статьи [26, 27].

Эксперимент проводился на установке, описанной в [25], при которой еще не образуются конгломераты частиц. Были измерены следующие параметры: время (с) поворота внешнего цилиндра θ , угловая скорость ω , отклонение (мм) внешнего цилиндра s и константа вязкости η .

На рисунке 6 приведены кривые зависимости константы вязкости от угловой скорости. Она оказалась гиперболической, хотя для ньютоновой жидкости должна быть прямой. При этом для молодых золей эта зависимость ближе к ньютоновой жидкости, и чем старше золь, тем сильнее он отличался от ньютоновой жидкости.

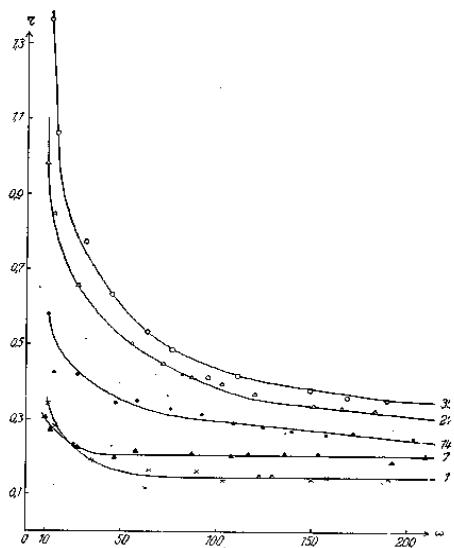


Рис. 6. Зависимость константы вязкости η от угловой скорости ω золя пятиокиси ванадия (концентрация 0,36 %). На экспериментальных кривых указано время старения золя в днях [27]

Fig. 6. The dependence of the viscosity constant η on the angular velocity ω of the vanadium pentoxide sol (concentration 0,36 %). The experimental curves show the aging time of the sol in days [27]

Авторы рассчитали модуль упругости золя как $E = K(s/\phi)$, где ϕ – деформация золя. Показано, что модуль упругости растет с повышением угловой скорости, т. е. золь все тяжелее деформировать. С другой стороны, E увеличивается с возрастом золя.

Аналогичные опыты авторы проделали с золями бензопурпурина 4В и хлопчатобумажным красителем.

Важной вехой следует считать работы Цохера [28, 29]. В них речь шла уже не о наведенной течением оптической анизотропии, а естественной анизотропии самого золя. При этом подчеркивалось, что приведенные в них результаты являются предварительными, исследования продолжаются и скоро будут опубликованы.

Цель этих работ, как определил ее автор, экспериментально доказать существование стабильных молекулярных структур в коллоидных системах с несферическими частицами. «Вначале может показаться странным, что в золях вообще могут существовать стабильные структуры, которые не разрушаются молекулярным движением, – писал Цохер, – но уже лемановское открытие жидких кристаллов доказало, что в чисто жидких однофазных средах могут существовать вполне стабильные и к тому же высокосложные структуры. Естественно, броуновское движение структурообразующих частиц в золях не должно быть очень большим. В достаточно концентрированных золях с высокой вязкостью это вполне реальный случай» [28, с. 91–92]. Эксперименты проводились с концентрированными золями бензопурпурина 4В, хризофенила, пятиокиси ванадия и оксигидроокиси железа.

Золи красителей готовились многократной перекристаллизацией из горячей воды и повторным растворением в растворе гидроокиси натрия. При быстром охлаждении такого раствора из него выделяется желеобразный золь. Текстура такого золя оптически изотропна, но в нее вкраплены вееренообразные анизотропные двугольники (рис. 7), которые Цохер наблюдал и раньше [23]. Эти образования обладают отрицательным двупреломлением и сильным дихроизмом: когда их длинные оси параллельны направлению колебаний падающего света, то они совершенно бесцветны, но когда они перпендикулярны колебаниям, то они темно-красные. Исследования с помощью ультрамикроскопа показало, что в этих двугольниках частицы располагаются приблизительно параллельно их длинной оси.

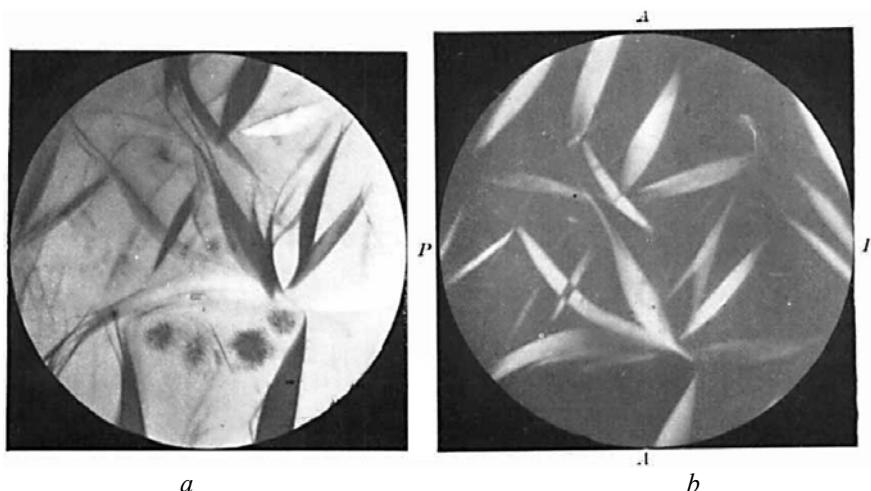


Рис. 7. Текстура золя бунзопурпурина 4В: а – только поляризатор, б – в скрещенных поляризаторах [28]

Fig. 7. Texture of benzopurpurine 4B sol: a – using only polarizer, b – in crossed polarizers [28]

Важным является факт, что изотропная область, в которой наблюдаются двугольники, при деформации становится оптически анизотропной. «Эти наблюдения с помощью ультрамикроскопа и, особенно, с поляризационным микроскопом доказывают и подтверждают, что здесь имеется не кристаллическая или мезоморфная (жидкокристаллическая) фаза, а негомогенная коллоидная фаза», – писал Цохер [28, с. 94]. Запомним этот вывод!

Золь хризофенина образует совершенно другую текстуру. Оптически анизотропные двугольники не имеют четко определенной формы, и в них вытянутые частицы упорядочены перпендикулярно к их поверхности.

Текстуры золя пятиокиси ванадия примерно такие же, как текстуры бензопурпурина (рис. 8). Они показывают положительное двупреломление и положительный дихроизм. В этих золях часто можно наблюдать двойники двугольников (рис. 8, б в центре). С течением времени эти двойники растут, сливаясь боковыми поверхностями. В концентрированных золях наблюдаются изотропные двугольники на анизотропном фоне (рис. 9). Их Цохер называл отрицательными двугольниками. На этом рисунке они ориентированы в результате течения при заправке препарата.

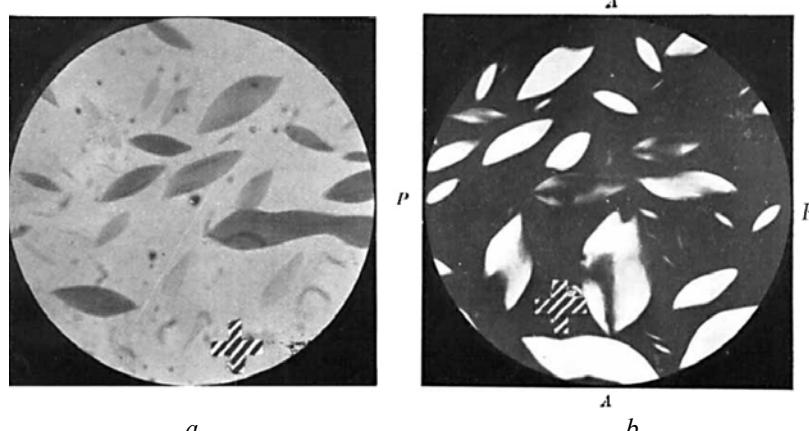


Рис. 8. Текстура золя пятиокиси ванадия: а – только поляризатор, б – в скрещенных поляризаторах. В центре показаны слипшиеся анизотропные образования [28]

Fig. 8. Texture of vanadium pentoxide sol: a – using only polarizer, b – in crossed polarizers. In the center, stuck together anisotropic formations are shown [28]

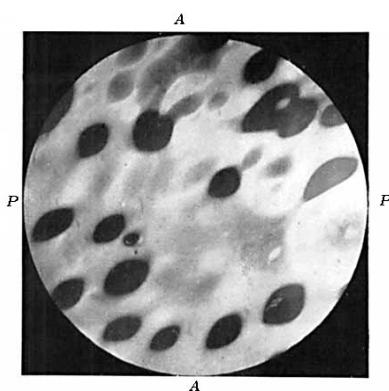


Рис. 9. Отрицательные двуугольники на фоне оптически анизотропной текстуры золя пятиокиси ванадия [28]

Fig. 9. Negative biangles on the background of the optically anisotropic texture of vanadium pentoxide sol [28]

Совершенно другую оптически анизотропную структуру показывали золи оксигидроокиси железа. Цохер работал с золем концентрации 5 %, полученным 15 лет назад! Интересно, что золи 30-летней давности (концентрация 10 %) показывают двупреломление только при течении. Текстура этого золя показана на рис. 10. Он показывает сильный положительный дихроизм.

Известно, что частицы этого золя имеют шайбообразную форму. В золе они образуют слоистую структуру типа «стопки монет». Она хорошо просматривается на текстуре капли золя, где слои располагаются параллельно покровным стеклам (рис. 11, a), и на текстуре, где слои перпендикулярны стеклам (рис. 11, b). Интересно, что при легкой деформации слои скользят относительно друг друга.

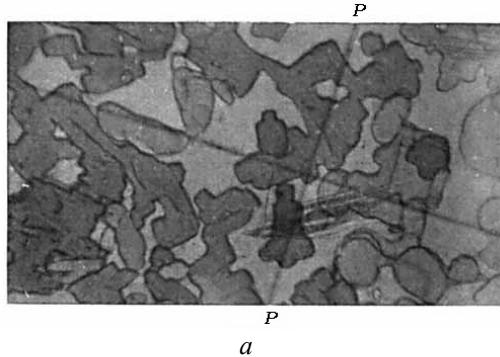


Рис. 10. Текстура золя оксигидроокиси железа: a – только поляризатор, b – в скрещенных поляризаторах [28]

Fig. 10. Texture of iron oxyhydroxide sol: a – using only polarizer, b – in crossed polarizers [28]

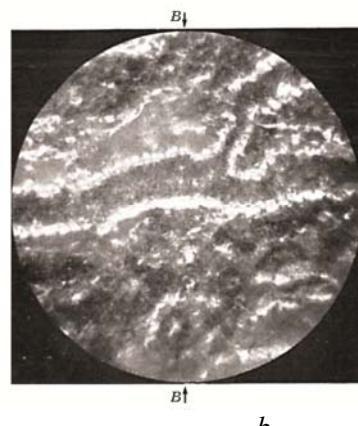
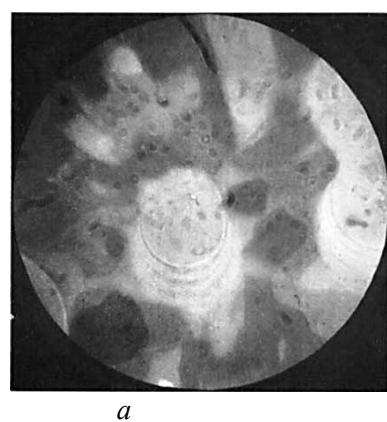
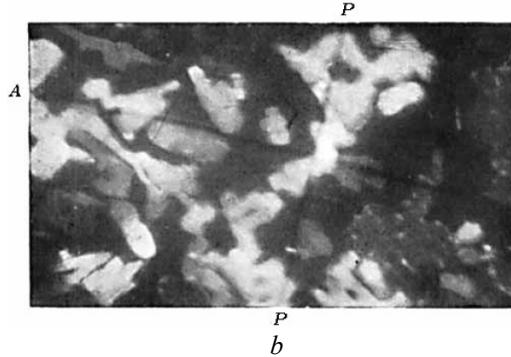


Рис. 11. Текстура золя оксигидроокиси железа: a – в отраженном свете, b – только поляризатор [28]

Fig. 11. Texture of iron oxyhydroxide sol: a – in reflected light, b – using only polarizer

Капля в отраженном свете ярко зеленая. Следовательно, заключает Цохер, расстояние между слоями кратно длине волн зеленого цвета. Подробное исследование показало, что это расстояние для свежего золя равно 0,55 мкм, а при начале коагуляции – 0,25 мкм. Это означает, что толщина слоя воды между частицами составляет 0,225 мкм и что золь оксигидроокиси железа на 2/3 состоит из воды. При приложении электрического поля к этому золю возникает катофорез, при этом интерференционная окраска сдвигается в красную сторону, что говорит об уплотнении слоистой структуры. Магнитное поле не изменяет окраску отраженного цвета, но приводит к появлению отрицательного двупреломления. Это, по-видимому, говорит об изменении ориентации частиц золя.

Анализируя полученный экспериментальный материал, Цохер делает вывод, что образование упорядоченных структур в исследованных золях есть особый вид коагуляции вследствие действия сил отталкивания частиц электростатической природы и сил притяжения молекулярной природы. Последние появляются из-за поляризации ионных оболочек молекул воды, окружающих частицы. Поскольку частицы вытянутые, то действие этих сил и приводит к их параллельной ориентации.

«В заключение следует сказать еще об одной удивительной аналогии. Похожесть постоянно двупреломляющих золей с кристаллическими жидкостями, мезоморфными веществами по Фридемлю так велика, что на первый взгляд их можно спутать. Это тем более поразительно, что обе формы структур золей соответствуют двум исследованным Фридемлем различным главным типам мезоморфного состояния. Один, нематический, состоит из молекул, лежащих своими длинными осями параллельно друг другу. В другом, смектическом, молекулы не только стоят параллельно своими осями, но и имеют, кроме того, равномерное расстояние в этом направлении осей. Аналогию первому типу представляет структура V_2O_5 , а второму – структура $FeOOH$ », – закончил эту статью Цохер. Запомним это!

В 1929 году наконец вышла работа Цохера и Якобсона, которую, по-видимому, обещал Цохер в [29]. Эта работа называлась «О тактозолях» [30]. Она начиналась с введения новых определений. Золи с вытянутыми частицами, которые упорядочиваются параллельно друг другу, предлагается называть «тактозолями», а обычные золи без такой организации частиц – «атактозолем». Эти назва-

ния, как сказано в статье, придумали Фрейндлих и Цохер. Отдельные, окруженные атактозолем, капли тактозоля предложено называть «тактоидами». Эта терминология стала общепринятой.

Обсуждение конкретного экспериментального материала начинается с золей пятиокиси ванадия. В первой части в основном повторяются описанные в [28] наблюдения образования тактоидов в золе, полученном методом Бильтца [31]. Подробно описывались наблюдения за старением золей. Уже через несколько дней после их изготовления тактоиды начинают опускаться на дно сосуда и в конечном итоге образуют микроскопическую двупреломляющую концентрированную фазу с резкой фазовой границей. Динамика этого процесса представлена на рис. 12, где приведена зависимость высоты границы четкого фазового разделения между изотропной и двупреломляющей фазами от времени старения золя в днях. Хорошо видно, что вначале старение проходит довольно быстро, а затем выходит на насыщение.

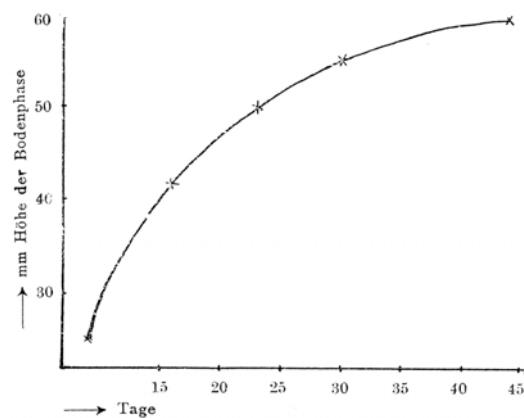


Рис. 12. Зависимость высоты границы фазового разделения между изотропной и двупреломляющей фазами от времени старения золя пятиокиси ванадия в днях [30]

Fig. 12. Dependence of the height of the phase separation boundary between isotropic and birefringent phases on the aging time of vanadium pentoxide sol, per day [30]

Тут следует заметить, что Цохер подробно не исследовал концентрированную двупреломляющую фазу. Он считал ее первой ступенью к коагуляции.

Исследовалось влияние электролитов на процесс образования тактоидов. Содержание электролита $NaCl$ не сильно влияет на процесс старения, но с ростом концентрации электролита

тактоиды становятся тоньше и длиннее, и они не так легко деформируются и объединяются друг с другом в большие тактоиды. При добавлении As_2O_5 (концентрация 4,8–6 мМ/л) двупреломление при течении сохраняется, а тактоиды образуются только через 3 месяца. Добавление мышьяковистой кислоты замедляет старение золей.

Важный раздел этой работы – это влияние электрического поля на исследованные золи, то, что в химии принято называть катафорезом. Как уже было показано Беркманом и Цохером [32], в разбавленных растворах пятиокиси ванадия частицы в электрическом поле ориентируются по полю, а выше определенной концентрации – перпендикулярно полю.

В рассматриваемой работе [30] изучалось влияние электрического поля на частицы золя, содержащего тактоиды при катафорезе. Показано,

что при напряжении 12 В частицы ориентируются перпендикулярно полю, а при напряжении 120 В наблюдается миграция частиц к аноду – ориентация по полю. Но остаются и частицы, ориентированные перпендикулярно. При приложении переменного напряжения 220 В частицы ориентируются перпендикулярно полю, а при его выключении образуются большие тактоиды, которые ориентированы по полю.

Подробное исследование больших тактоидов проводилось в постоянном поле, напряжение 12 В. Вначале все тактоиды выстраиваются по полю и принимают несимметричную форму – в передней части образуется округлое утолщение, а в нижней части они вытягиваются. В окружной части частицы ориентированы по полю, а в узкой части – под углом к полю, как показано на рис. 13.

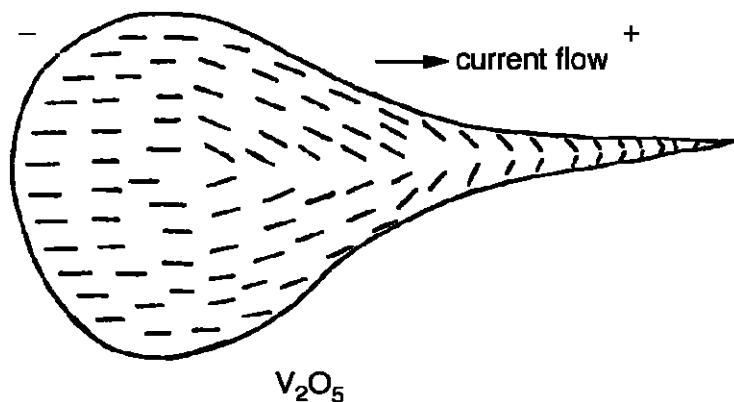


Рис. 13. Форма и ориентация частиц в тактоиде пятиокиси ванадия при катафорезе при напряжении 12 В. Направление тока показано стрелкой [30]

Fig. 13. The shape and orientation of particles in the vanadium pentoxide tactoid during cataphoresis at voltage of 12 V. Current direction is shown by the arrow [30]

Изучалось влияние магнитного поля на тактоиды – они ориентируются по полю. При этом авторы считают частицы золя парамагнитными.

Дальше приведены данные по бензопурпуринам 4В и 6В. Они в основном повторяют ранее полученные результаты [28]. Авторы [30] утверждают, что бензопурпурины диамагнетики и поэтому в магнитном поле их тактоиды ориентируются перпендикулярно силовым линиям поля. По этому поводу Цохер сделал следующее замечание: «У мезофаз («жидких кристаллов»), чья похожесть

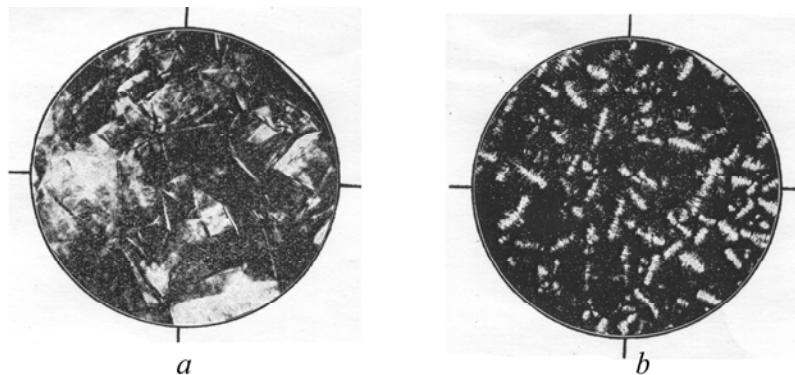
на тактозоли отмечалась В. Оствальдом, до сих пор найдено прямо противоположное поведение. Поскольку знаки дихроизма и двупреломления у тактоидов бензопурпурина также противоположные мезофазам, то в обоих случаях сильное преломление и поглощение направлено параллельно силовым линиям. Тактоиды пятиокиси ванадия и бензопурпурина являются истинными структурными золями. Частицы, из которых они собираются, являются коллоидными и находятся в сильном броуновском движении. Наши наблюдения не

дают основания считать образование тактоидов у таких веществ как простую коагуляцию. Явления, которые наступают при зарядке частиц, ни в коем случае не благоприятствуют образованию тактоидов, а усложняют или уничтожают их. О причинах группировки частиц пока ничего не известно» [30, с. 187].

Далее идет золь триоксид вольфрама WO_3 (точнее вольфрамовая кислота H_2WO_4). Частицы этого золя ромбические, размеры которых 3–4 мкм x 1 мкм x «коллоидный размер». Катафорез показывает, что они заряжены отрицательно. Эти частицы упорядочиваются по типу «стопка монет», поэтому тактоиды WO_3 аналогичны тактоидам оксигидрооксида железа. Расстояние между слоями оценено как 0,2–0,7 мкм. Влияние электролитов приводит к уменьшению расстояния между слоями частиц.

Тактоиды хризофенина отличаются от тактоидов других исследованных веществ. Один вид тактоидов представляет собой длинные, желтые иголки с положительным двупреломлением.

Тактоиды второго вида состоят из маленьких областей параллельно ориентированных частиц, которые хаотично расположены в пространстве. При сильном увеличении можно видеть там квадратные и прямоугольные образования, и вся масса состоит из шайбообразных частиц с прямоугольными краями (рис. 14, a). Этот вид тактоидов образуется, начиная с концентрации хризофенина 1 %. Вначале они растут в виде округленных ромбов, часто звездообразно, а позже становятся удлиненными с хорошо заметной поперечной штриховкой (рис. 14, b). Эти тактоиды обладают отрицательным двупреломлением и дихроизмом.



Rис. 14. Тактоиды в золе хризофенина: a – концентрация 2,5 %, b – концентрация 1 % [30]

Fig. 14. Tactoids in chrysophenine sol at concentration of: a – 2,5 %, b – 1,0 % [30]

На процесс образования тактоидов влияет содержание электролитов, причем увеличение их концентрации приводит к тому, что золь становится более концентрированным. При большой концентрации электролита (~ 250 мМ/л) образуется гель.

Если подвести итог работ Цохера двадцатых годов, то нужно подчеркнуть, что они развивались очень логично. Начав с чисто физико-химического исследования коллоидных растворов, он занялся изучением их оптических свойств при течении (индивидуированное двупреломление), которое привело к открытию тактоидов, являющихся на самом деле зародышами мезофаз (в широком смысле). Более того, Цохер констатировал образование двупреломляющих фаз при концентрации тактоидов, т. е. наблюдал стабильные жидкокристаллические

фазы в коллоидных неорганических системах. Но он говорил только о *похожести* их на термотропные органические жидкие кристаллы (см. выше). Однако интересно, что в эти же годы были открыты и исследовались лиотропные органические жидкие кристаллы [3], которые образуют мезофазы при растворении определенных органических соединений (например, 10-бромфенантрен-3 или 6-сульфокислота). Цохер ничего о них не писал, хотя разница между ними и исследованными им дисперсиями состоит только в том, что первые гомогенные, а вторые гетерогенные образования. Но интересно, что он вместе с будущими минеральными жидкими кристаллами (оксидом ванадия и гидрооксидом железа) исследовал растворы бензопурпурина 4В и хризофенина, которые, как потом выяснилось, являются именно органи-

ческими лиотропными жидкими кристаллами, которые потом стали называть хромоническими. Эти соединения построены из плоских больших молекул, которые в растворах упорядочиваются по принципу «стопка монет» [33].

В этот период (20-е гг.) Цохер сделал еще несколько интересных работ. Так, были подробно исследованы растворы, содержащие анизометрические частицы: бензопурпурина [34], мочевой кислоты [35], сульфосалицилата натрия, ртути [36], меди, серебра, золота [37], меркуросульфосалицилатов [32, 38], различных красителей [39], дигензилцистина [40], малоната бария [41] и бентонита [42]. Цохер считал все их золями, хотя среди них были и классические лиотропные жидкые кристаллы (см. выше).

В те годы исследования классических органических термотропных жидких кристаллов развивались хорошими темпами [3], но никто из ведущих ученых не обращал внимания на дисперсии Цохера. Единственным исключением явился В. Оствальд, который в своей большой работе [43] доказывал, что дисперсии Цохера являются лиотропными жидкими кристаллами. Может быть, эта работа или сама исследовательская логика привела в те годы Цохера к классическим жидким кристаллам. В этой области он сделал ряд хороших работ. Но о них расскажем ниже в специальном разделе.

Исследование дисперсий неорганических соединений Цохер сумел возобновить только по переезде в Бразилию. Первая его работа [44] вышла на португальском языке. По-видимому, ее первая цель – проинформировать бразильских ученых об открытии тактоидов. В работе подробно описан способ приготовления золя пятиокиси ванадия и наблюдения тактоидов.

Вторую главную цель Цохер сформулировал следующим образом: «Целью настоящего исследования является внесение вклада в проблему различия между тактозолями и мезофазами, в данном случае, различия между тактозолем пятиокиси ванадия и нематическим состоянием» [44, с. 21].

Всего таких различий и особенностей Цохер насчитал четыре:

1) Препараты нематика и тактозоля на стекле очень похожи. Даже дефекты структуры (деклинации) имеют одинаковый вид, но ориентация молекул

в их окружении показывает, что упругость золей гораздо выше, чем в нематиках. Капли нематика всегда круглые, а в тактозолях – вытянутые.

2) Капли нематика на слюде принимают однородную ориентацию, капли золя – нет или очень небольшую.

3) Тактоиды в контакте с пузырьками воздуха ориентируются своими длинными осями к их поверхности.

4) В контакте с металлами тактоиды ориентируются своими длинными осями перпендикулярно поверхности металлов.

Аналогичную концепцию Цохер представлял в своих лекциях в Институте Франца Герберта в 1953 г. и на конгрессе в Берлине в мае 1954 г. Материал этих лекций был опубликован в [45]. Кроме перечисленных выше различий и отличий дисперсий от жидких кристаллов, в этой статье Цохер подчеркнул, что при добавлении в нематик хиральных соединений образуется спиральное закручивание, а при добавлении таких соединений в дисперсии ничего подобного не происходит.

Но Цохер все же констатировал, что поведение тактозолов во многом аналогично поведению мезофаз. Однако субмикроскопическая конструкция этих фаз существенно различна. В нематиках конкурирующими силами являются силы ван-дер-ваальса и силы отталкивания, обусловленные тепловым движением молекул. В тактозолях же большую роль играет двойной электрический слой.

Продолжая исследования дисперсий неорганических веществ в соавторстве с Кларой Терек, Цохер выдал три отличные работы под общим названием «Новый вклад в изучение тактоидов» [46–48]. Они были посвящены изучению нового тактозоля гидроксида алюминия.

В первой работе подробно описан довольно сложный метод приготовления золя гидроксида алюминия, состоящий в растворении алюминиевой фольги в уксусной кислоте с добавлением большого количества ацетата ртути. Однако образование тактоидов в этом золе произошло только через два года. Текстуры полученных золей в поляризованном свете приведены на рис. 15. Здесь хорошо виден процесс зарождения тактоидов от одиночных капель и вытянутых плоскостей к типичным веретенообразным тактоидам, показанный на рис. 16.

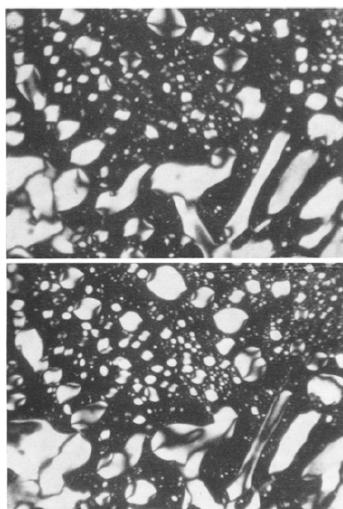


Рис. 15. Текстуры золя гидроксида алюминия в поляризованном свете: вверху – в скрещенных поляризаторах, внизу – в поляризаторах под углом 45° . Увеличение x 18 [46]

Fig. 15. Textures of aluminum hydroxide sol in polarized light: at the top – in crossed polarizers, at the bottom – in crossed polarizers at 45° . Magnification x 18 [46]

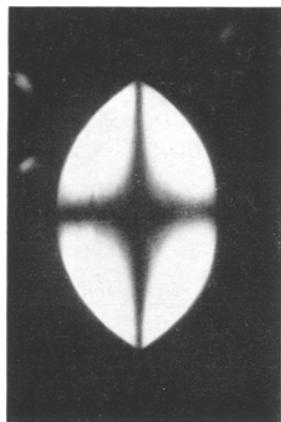


Рис. 16. Тактоид золя гидроксида алюминия в скрещенных поляризаторах. Увеличение 175 x [46]

Fig. 16. Tactoid of aluminum hydroxide sol in crossed polarizers. Magnification 175 x [46]

Варьирование исходных компонентов позволило получить золи и гели, в которых тактоиды образовывались через 3 месяца [47]. Они обладали разными причудливыми формами и размерами и легко объединялись в двойники и тройники. При этом образовывались дисклинации, аналогичные

дисклинациям в жидкокристаллических нематиках. Дальнейшие исследования [48] стареющих золей привели к открытию тактоидов с поперечной структурой (рис. 17). Эти тактоиды наблюдались в золях, к которым добавлялся ацетат хрома. Они обладали отрицательным двупреломлением в отличие от обычных тактоидов, у которых двупреломление положительное.

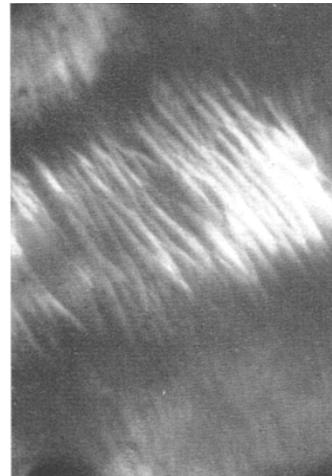


Рис. 17. Тактоид с поперечной структурой золя гидрооксида алюминия с примесью ацетата хрома [48]

Fig. 17. Tactoid with a transversal structure of aluminum hydroxide sol mixed with chromium acetate [48]

Последние две работы [49, 50] бразильского периода подводят итог исследований Цохера неорганических дисперсий. Теперь он назвал их «фазами высшего порядка или суперфазами» [49, с. 751]. Основанием является не только гораздо больший размер структурных единиц по сравнению с молекулами, но и другая природа сил, действующих между частицами золей. Если в классических термотропных жидкких кристаллах ведущим взаимодействием являются дисперсионные силы, то в суперфазах наряду с дисперсионными силами большую роль играют электростатические силы ионов, присутствующие в воде. Однако Цохер считает суперфазы термодинамическими фазами потому, что в этом случае нельзя отделить микрокристаллики от окружающей их воды. Это является причиной образования в двухфазных областях веретенообразных тактоидов в противовес круглым каплям, образующимся в органических жидкких кристаллах.

После такого введения Цохер еще раз кратко изложил свой экспериментальный материал, подробно остановившись на суперфазах со смектическим порядком: оксигидроксида железа и вольфрамовой кислоте. О первой суперфазе мы говорили подробно выше. О золе вольфрамовой кислоты только здесь приведены некоторые экспериментальные данные. Частицы кислоты представляют собой продолговатые листочки. В старых золях их длина 3–4 микрона и ширина около микрона. Исследованным образцам было 6 лет, и они демонстрировали блестящую радужность. Цвет варьировался от зеленого третьего порядка в центре до красного третьего порядка на границах.

Когда концентрация золя возрастает до 0,25 mM/l, в нем образуется система параллельных прямоугольников, напоминающих поперечно-полосатые ленты. Их число растет, возникают перпендикулярные прямоугольники, и вскоре образуется плетеная система (рис. 18). Но она постепенно меняется, превращаясь в однородную текстуру, состоящую из равных рядов прямоугольников.

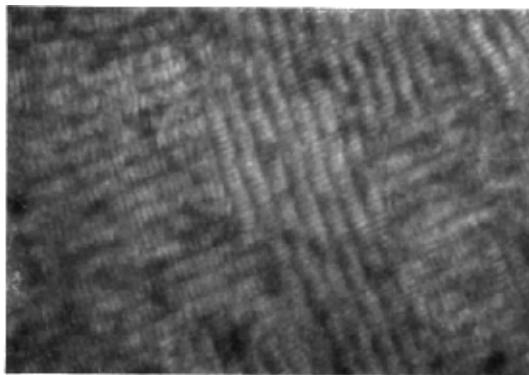


Рис. 18. Текстура золя вольфрамовой кислоты. Концентрация 0,25 mM/l. Неполяризованный свет. Увеличение x 730 [49]

Fig. 18. Texture of tungstic acid sol. Concentration of 0,25 mM/l. Unpolarized light. Magnification x 730 [49]

И в заключение, наконец, признание очевидного факта: «Благодаря близкой аналогии, по-видимому, неизбежно включить нематические и смектические суперфазы в область жидких кристаллов, хотя их физико-химическая природа весьма отличается от природы низкомолекулярных органических веществ, обладающих мезофазами. Последние получаются при изменении температуры или концентрации, первые – только при изменении концентрации. Их стабильность в целом не очень высокая.

Они чувствительны к электролитам и изменениям pH. Они отличаются несферической формой элементарных частиц, которые могут быть кристаллитами или вирусными частицами» [50, с. 178].

После классических работ Цохера уже мало кто сомневался в том, что его суперфазы на самом деле всего лишь неорганические лиотропные жидкие кристаллы. Этому способствовало и то, что в 60–70-е гг. интенсивно развивались работы по получению и исследованию органических лиотропных жидких кристаллов, в первую очередь различных мыл и сурфактантов. Сравнение этих мезофаз с цохеровскими суперфазами снимали все возражения.

Классические жидкие кристаллы

Здесь, для того, чтобы не спутать другие объекты исследования Цохера с минеральными жидкими кристаллами, мы будем обозначать их как *классические жидкие кристаллы*, понимая под ними как термотропные, так и лиотропные органические мезофазы.

Как мы уже говорили выше, Цохер наряду с неорганическими дисперсиями изучал оптические и физико-химические свойства органических жидких кристаллов, часто относя их к суперфазам. В этом плане интересен и характерен большой обзор, состоящий из пяти статей [51–55], написанный Цохером совместно с В. Бирштейн, под тенденциозным названием «Вклад в изучение мезофаз (промежуточное состояние агрегации)». Этот обзор, по-видимому, имел своей целью познакомить немецких ученых с жидкими кристаллами. Дело в том, что в 20-е гг. центром изучения жидких кристаллов все же была Франция – достаточно вспомнить обзор Фриделя и работы его учеников. В Германии эти работы мало знали, и поэтому этот обзор Цохера и его последующие работы были очень кстати.

Сами авторы определили цель этой работы так: «Цель этой серии статей состоит в том, чтобы внести некоторый вклад в изучение агрегатных состояний, в которых находятся так называемые «жидкие кристаллы» [51, с. 413].

Для начала авторы подробно анализируют основные термины: «агрегатное состояние», «твердое», «жидкое», «мезофаза». По их мнению, эти термины недостаточно точно определены и поэтому весьма противоречивы. Так, классификация агрегатных состояний (эквивалент – фаза)

основана только на механических свойствах, а они зависят от скорости и величины деформаций. А определение «твёрдый» можно применить и к кристаллическим, и к аморфным фазам. Поэтому, по мнению авторов, полное и однозначное определение агрегатных состояний возможно только на основе рассмотрения симметрии вещества в естественном состоянии без внешних воздействий. С этой точки зрения аморфное состояние характеризуется тем, что изменение положения любой атомной группы в другое эквивалентное положение может осуществляться любыми сдвигами и вращениями. В кристаллах такое перемещение может осуществляться только кратными сдвигами и вращениями. С этой точки зрения мезофазы – это такие состояния, в которых некоторые атомные группы перемещаются в эквивалентные положения периодическими вращениями и переносами, а другие группы – любыми сдвигами и переносами. Так, в нематиках перемещения молекул вокруг главной оси статистически однородны, а повороты вокруг перпендикулярной оси возможны только на π и 2π . В смектиках переходы в направлении главной оси должны быть периодическими, т. е. молекулы образуют равноудаленные слои.

Коль скоро мезофазы с точки зрения симметрии являются промежуточными между кристаллами и аморфными веществами, то, утверждают авторы, и физико-химические свойства мезофаз должны быть промежуточными между твердыми и аморфными фазами. Примером авторы считают проблему упругости нематиков – их легко закрутить вокруг оси, перпендикулярной длинным осям молекул, но трудно деформировать в других направлениях.

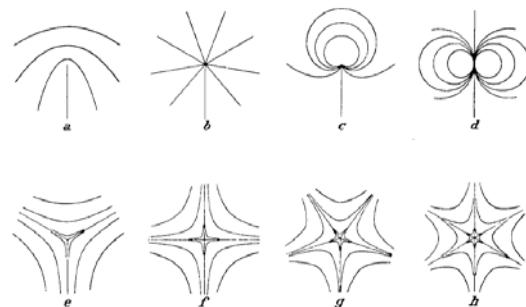
Некоторые авторы (Бозе, Кааст, Орнштейн) полагают, что при статистической однородности мезофаз в них могут присутствовать отдельные группы однородно ориентированных молекул – рои. Однако Цохер и Бирштейн из чисто энергетических соображений считают такую ситуацию маловероятной.

Известно, что Фридель полагал, что кроме нематической и смектической фаз, других мезофаз не может быть. Однако уже Форлендер утверждал, что видел несколько других мезофаз у различных соединений. Авторы [51] поддерживают это положение. Однако они считают, что у одного вещества не может быть несколько нематических или несколько смектических мезофаз.

Вторая статья [52] носила подзаголовок «О взаимном расположении пространственных элементов мезофаз». В первой части рассмотрены гомогенные структуры. Здесь подробно описаны гомогенные и гомеотропные слои нематиков и смектиков. Физическим основанием этих структур является достижение минимума свободной энергии. Описывается роль межфазных взаимодействий с подложками и роль внутреннего трения. Вторая часть более конструктивна. В ней впервые описаны негомогенные структуры с дефектами, которые позже стали называть дисклинациями. Авторы поляризационно-оптическим методом проанализировали дефекты в текстуре п-азоксианизола, которые схематически представлены на рис. 19. Символ n (силы дисклинации) были рассчитаны авторами с помощью следующего уравнения

$$r = [\alpha \sin(n-2)/2 \alpha]^{(2/n-2)},$$

где r и α – полярные координаты.



Rис. 19. Схематическое расположение линейных и точечных дефектов структуры п-азоксианизола: a – символ $n = +1$; b – $n = +2$; c – $n = +3$; d – $n = +4$; e – $n = -1$; f – $n = -2$; g – $n = -3$; h – $n = -4$ [52]

Fig. 19. Schematic arrangement of linear and point defects of p-azoxyanisole structure: a – symbol $n = +1$; b – $n = +2$; c – $n = +3$; d – $n = +4$; e – $n = -1$; f – $n = -2$; g – $n = -3$; h – $n = -4$ [52]

Авторы уверены, что в нематиках есть дефекты и с другими символами, и эти символы могут комбинироваться в одной текстуре. Напомним, что подробное рассмотрение дисклинаций в нематиках было проведено Ф. Франком только в 1958 г. Что касается смектиков, то здесь основным элементом разрыва непрерывности по Фриделя являются конусообразные конфокалы, систематизация которых представляет определенные трудности.

Третья статья этой серии [53] в подзаголовке звучит так: «О водных мезофазах сальварсана». В ней описано поведение водного раствора сальварсана высокой концентрации (точную концентрацию авторы не приводят), имеющего все признаки нематической фазы. Небольшие капли этого раствора обладают отрицательным, а большие капли и текстуры положительным двупреломлением. По мнению авторов, возможно, что эта мезофаза состоит из длинных волокон ассоциированных молекул.

Добавление в раствор тростникового сахара или глюкозы приводит к оптической активности мезофазы (2000° на мм). При этом возникает дихроизм разного знака в различных световых диапазонах. Интересно, что большие капли оптически активной мезофазы выглядят как составленные из двух кольцевых или спиральных систем.

В четвертой статье [54] описываются мезофазы других соединений в воде. Из растворов мыла мезофазы образуют только олеаты. Олеат калия, нафтенат натрия и лецитин являются смектиками, а бромфенантренсульфоновая кислота при средней концентрации показывает нематическую, а при высокой концентрации смектическую фазы. Интересно поведение цетилксантогената – он образует смектическую фазу в смеси с бензолом, толуолом или ксиолом. Опять подчеркнем, что нигде не указаны концентрации, при которых образуются мезофазы.

И, наконец, пятая статья [55] посвящена исследованию влияния электрического и магнитного полей на мезофазы. Целью этой работы являлась попытка экспериментально определить знак диэлектрической и магнитной анизотропии. Использовался поляризационно-оптический метод регистрации мезофазы. В качестве объектов использовались нематики *n*-азоксианизол, *n*-азоксифенетол и анисалдазин. Они показывают отрицательную диэлектрическую анизотропию при напряжении 120 В.

Иначе ведет себя этиловый эфир этоксибензалиминокоречной кислоты. В нематической фазе его диэлектрическая анизотропия положительная.

Особый интерес представляет поведение амилового (и этилового) эфира этоксибензидин- α -метилкоречной кислоты. Эти соединения образуют хиральные структуры, обладающие огромной оптической активностью. При напряжении 120 В никаких изменений не наблюдалось. Но при напряжении 1000 В наблюдалось положительное двупреломление, при котором оптическая активность падала.

Смектическая фаза этилового эфира *n*-азоксибензойной кислоты при напряжении 1000 В (расстояние между электродами 0,5–1 мм) существенно изменялась. Исходные конические структуры вытесняются новыми, которые ориентированы перпендикулярно силовым линиям поля. Отсюда авторы сделали вывод, что диэлектрическая анизотропия исходных конических структур отрицательна.

Названные выше жидкие кристаллы были помещены и в магнитное поле. Поляризационно-оптические наблюдения показали, что их магнитная анизотропия положительная.

В целом эта серия статей производит неоднозначное впечатление. Это довольно поверхностный обзор уже известных к тому времени результатов исследований. Что касается оригинальной части, то она малоконкретна – нет указаний на температуры, концентрации, ориентацию в образцах. Кроме того, поражают огромные электрические напряжения, которые, конечно, приводят к разрушению ориентационных эффектов. Это тем более странно, что еще в 1927 г. Цохер опубликовал чисто физическое рассмотрение этих эффектов (см. следующий раздел).

Рои и континуум

После пионерских работ Форлендера и школы Фриделя стало ясно, что жидкокристаллическое состояние вещества следует рассматривать как самостоятельную термодинамическую фазу, обусловленную структурными особенностями составляющих ее молекул. В связи с этим немедленно встал вопрос: как и почему длинные молекулы выстраиваются таким образом, что возникает ориентационное упорядочение, приводящее к анизотропии физических свойств.

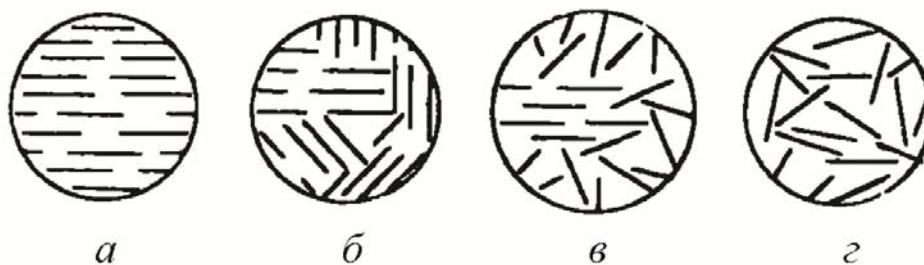
Первой попыткой ответить на эти вопросы была теория роев, впервые сформулированная Э. Бозе [56]. Он считал, что при определенной концентрации близко расположенные молекулы образуют агрегаты, которые он назвал *роями*. В роях все длинные оси молекул уложены параллельно и смотрят в одну сторону. Но рои как целое имеют разную ориентацию. Если размеры роев сравнимы с длиной волны света, то на их границах будет оптическая неоднородность, что приведет к мутности мезофазы. Мутность мезофаз Бозе считал доказательством роевой гипотезы.

Для подтверждения теории роев Бозе исследовал аномалии вязкости мезофаз при различных скоростях течения [57]. Однако ему удалось лишь констатировать, что в пуазейлевском режиме длинные оси роев выстраиваются параллельно потоку. Интересно влияние магнитного поля на рои. Бозе провел простой опыт: он расплавлял твердый порошок анизалдазина между полюсами электромагнита, в центре которого через отверстие он наблюдал нить лампы накаливания [58]. В изотропной фазе нить не была видна, а в анизотропной фазе – видна. Бозе считал, что в анизотропной фазе все рои выстраиваются параллельно в магнитном поле и поэтому лампа стала видна.

Теория роев активно обсуждалась в 1910 г. на XVII съезде Немецкого Бунзеновского химического общества [59]. Доклад сделал президент общества В. Нернст. По его словам, он принял эту теорию после того, как безуспешно пытался экспериментально подтвердить предположение, что если измерять температуры просветления *n*-азоксианизола и *n*-азоксифенетола по измерению

пропускания красного и зеленого света, то получатся разные значения. Это должно было иметь место, если в жидкокристаллической фазе молекулы ассоциированы в комплексы размером порядка длины волны видимого света и при подходе к точке просветления степень ассоциации постепенно уменьшается. Теория роев естественно объясняла отрицательный результат эксперимента Нернста, потому что рои (по Бозе) имеют существенно большие размеры.

По данным Форлендера, сказал Нернст, анизотропные жидкости построены по преимуществу из длинных молекул. Бозе объясняет анизотропию параллельным расположением молекул (рис. 20, *a*). При повышении температуры молекулярное движение оживляется и возникают мельчайшие молекулярные рои, которые находятся в постоянном взаимном превращении (рис. 20, *б*). При дальнейшем повышении температуры встречаются только рои из нескольких молекул (рис. 20, *в*), и, наконец, мы имеем случай, когда никакой заметной ориентации уже нет (рис. 20, *г*) [59, с. 704].



Ruc. 20. Схема, иллюстрирующая изменение структуры роев при повышении температуры [59]

Fig. 20. Diagram illustrating the change in the structure of swarms with temperature increase [59]

После доклада, как обычно, разгорелась дискуссия [59]. Известный экспериментатор Друккер из Лейпцига предложил для решения вопроса о том, гетерогенные или гомогенные образования представляют собой жидкие кристаллы, выяснить, подчиняется ли растворимость газа в жидком кристалле закону Генри или нет. Нернст согласился с этим, но сказал, что экспериментально проверить это будет очень трудно.

Крюгер из Данцига рассказал, что по его просьбе были проведены опыты по истечению жидких кристаллов через очень тонкие капилляры разных диаметров. Если размеры роев малы по сравнению с диаметром капилляра, то скорость истечения не

должна зависеть от давления. Эти опыты показали, что размеры роев – порядка 0,01 мм.

Другие выступавшие положительно восприняли теорию роев, хотя ни Леман, ни Шенк, ни Форлендер ее не приняли. Эта дискуссия побудила выступить в печати и Бозе [60]. Он изучил просветление для двух геометрий, когда магнитное поле было направлено перпендикулярно и параллельно слою жидкого кристалла. Для большинства нематиков просветление наблюдалось, когда магнитное поле 600 Гц прилагалось параллельно слою. Это говорило о том, что рои своими длинными осями располагались параллельно полю. Для холестерилбензоата просветление не найдено.

Для решения вопроса о том, с какой осью роя, длинной или короткой, совпадает наибольшая магнитная восприимчивость, Бозе изучил просветление анизалдазина и смесь двух кислот в параллельном слою магнитном поле. Эти жидкие кристаллы не просветлялись в полях до 4 кГс. Отсюда Бозе не делает определенных выводов, считая, что экспериментального материала еще недостаточно. Что касается опытов Нернста с независимостью температур просветления от длины волны света, то Бозе, ссылаясь на опыты, проведенные им вместе с женой Маргретой, оценивает размеры роев примерно в 1/300 мм, что гораздо больше длины волны света. Этим он объясняет результаты опытов Нернста.

Теорию роев принимал и К. Озеен, но его цель была показать, какие силы приводят к объединению в рои. «В основу теории я положил гипотезу о том, что силы, с которыми действуют друг на друга молекулы, есть частично силы притяжения между центрами тяжести, частично крутящий момент, стремящийся расположить молекулы определенным образом относительно друг друга. Сами молекулы я представляю себе как жесткие тела. Я пытаюсь доказать, что они при достаточно низкой температуре должны объединяться в молекулярные рои, ориентированные определенным образом», – писал он [61, с. 13].

Для описания положений молекул и их взаимной ориентации Озеен ввел три вектора: r – соединяющий центры тяжести двух соседних молекул, и два единичных вектора L_1 и L_2 , направленных вдоль длинных осей молекул 1 и 2. Из них Озеен сконструировал четыре переменные, которые должны описывать взаимную ориентацию молекул. По этим переменным он разложил свободную энергию и получил выражения, которые хорошо описывали все структуры жидких кристаллов. Так для нематиков это выражение имело следующий вид:

$$W = \int \{K_{11} (\operatorname{div} L)^2 + K_{22} (L \operatorname{rot} L)^2 + K_{33} (L \times \operatorname{rot} L)^2\}$$

Здесь L – единичный вектор, описывающий общее направление ориентации жидкого кристалла в единице объема (позже названный *директором*), K_{ij} – константы (позже названные *константами упругости*): K_{11} описывает деформацию поперечного изгиба, K_{22} – деформацию кручения и K_{33} – продольный изгиб.

Таким образом, Озеен построил первую феноменологическую теорию жидких кристаллов,

правильно поняв основную особенность их деформации, – измерение ориентации длинных осей молекул. Но эта теория не имела никакого непосредственного отношения к теории роев!

Теорию роев активно поддерживал и пропагандировал известный голландский физик Л. Орнштейн. Его основная работа [62] явилась главным инициатором большой дискуссии о теории роев на страницах журнала *Zeitschrift fur Kristallography* в 1931 г. Сама дискуссия была построена весьма оригинально. Ведущие ученые, такие как Форлендер, Фридель, Шенк, Цохер и другие, написали статьи. Статьи были набраны и в корректуре разосланы самим авторам и другим участникам дискуссии. Все они написали дискуссионные замечания на присланные им статьи. Эти замечания были разосланы авторам статей, и те письменно ответили на замечания. Все это редакция журнала опубликовала в разделах «Общая дискуссия» и «Заключительная дискуссия».

Орнштейн привел в качестве подтверждении существования роев три эксперимента: рассеяние света, ориентация жидкого кристалла магнитным полем, изменение величины диэлектрической проницаемости при ориентации магнитным полем.

В общей дискуссии Шенк обратил внимание, что для объяснения мутности мезофаз необязательно представление о роях. По его мнению, в препаратах всегда находятся посторонние частицы, вокруг которых ориентируются молекулы жидкого кристалла.

Форлендер тоже возражал против теории роев в том смысле, который вкладывают в него Бозе и Орнштейн. По его мнению, рои моментально разрушались бы в результате теплового движения молекул. Кроме того, не существовало бы резких переходов между жидкокристаллической и изотропной фазами.

Рентгеноструктурщик Герман указал, что если бы рои существовали, то они отразились бы на рентгенограммах жидких кристаллов, а этого нет.

В дискуссии выступил и Цохер. Он сказал: «Для доказательства гипотезы роев, без сомнения, в первую очередь важно показать, что другие возможности объяснения рассматриваемых явлений, такие как были сделаны Фридлем и мною, не подходят, во-вторых, что объяснение всех других явлений находится в согласии с этой гипотезой [62, с. 312].

Эта фраза требует пояснения. Хорошо известно, что Фридель, впервые давшей классифика-

цию жидких кристаллов [63], рассматривал их как макроскопические однородные анизотропные среды. Так же считал и Цохер. Еще в 1927 г. он с этой точки зрения рассмотрел [64] влияние электрических, магнитных и механических полей на ориентацию молекул в мезофазах. Он считал жидкий кристалл однородной анизотропной средой с осью симметрии бесконечного порядка, которая совпадает с направлением преимущественной ориентации длинных осей молекул. Такая среда является диамагнитной с положительной диамагнитной анизотропией и в магнитном поле ориентируется так, что все длинные оси молекул выстраиваются по полю. В электрических полях, по Цохеру, ориентация определяется дипольными моментами молекул, которые могут быть направлены как вдоль, так и перпендикулярно длинной оси молекулы. Это приводит к анизотропии диэлектрической восприимчивости, которая, в конечном итоге, и определяет ориентацию. Механические деформации преодолевают упругие силы между молекулами и по типу искажений однородной структуры нематика разделяются на три вида: закручивание вокруг оси, перпендикулярной длинным осям молекул, и два изгиба – вдоль и поперек направления длинной оси. Эти две последние деформации Цохер изобразил схематически (рис. 21). Таким образом, все основные физические свойства жидких кристаллов Цохер описал, не прибегая к понятию роев.

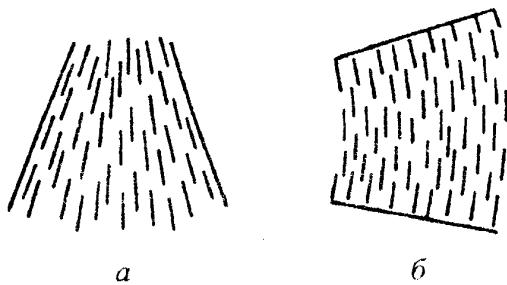


Рис. 21. Изгибовые деформации нематика: *а* – поперечный изгиб, *б* – продольный изгиб [64]

Fig. 21. Bending deformations of a nematic: *a* – transverse bending, *b* – longitudinal bending [64]

С этих позиций, продолжая свое выступление, Цохер поставил вопрос, как объяснить с точки зрения теории роев нити в толстых структурах нематиков, конфокальные структуры и интерференционную окраску холестериков? Для этого совсем не нужно никаких роев, вполне достаточно при-

нять, что мы имеем дело с большими областями принципиально однородной структуры.

Главный аргумент гипотезы роев – мутность мезофаз – Цохер объясняет изменением ориентации молекул вокруг нитей в нематиках, поскольку в электрических и магнитных полях нити и мутность исчезают. Более того, продолжал Цохер, если принять гипотезу роев, то придется считать жидкие кристаллы дисперсными системами со всеми вытекающими из этого последствиями, в частности, зависимостью точек просветления от размеров роев.

Орнштейн ответил на замечание Цохера перечислением экспериментальных фактов, якобы подтверждающих теорию роев. Далее он указал, что теория роев допускает математическую обработку экспериментов, а точка зрения Фриделя – Цохера объясняет все качественно.

Цохер тоже ответил Орнштейну. Он указал, что приведенные Орнштейном эксперименты в принципе можно объяснить, не прибегая к гипотезе роев. Что же касается количественного описания физических эффектов в рамках модели сплошной среды, то оно станет возможным, когда появятся данные об упругих свойствах жидких кристаллов.

Цохер выступил и со специальным докладом «Оптика мезофаз» [65]. Это был обзорный доклад об основных оптических свойствах жидких кристаллов. В нем рассмотрены двупреломление нематиков и зависимость от длины волны света. Показана связь двупреломления и оптического дихроизма. Так, мезофазы красителей в красной области показывают отрицательное двупреломление и дихроизм, а в коротковолновой области – положительный дихроизм и двупреломление. Рассмотрено влияние температуры на показатели преломления нематиков. Подробно рассказано о дефектах структуры мезофаз (мутность). Они объясняются резкими и постепенными изменениями ориентации молекул нематиков. Это объяснение подтверждается тем, что в магнитном поле дефекты исчезают вследствие однородного упорядочения молекул. Рассмотрены искусственно созданные и с добавками хиральных молекул закрученные текстуры нематиков. Показано, что в таких текстурах наблюдаются селективное пропускание и отражение света. Этот эффект зависит от температуры. Рассказано и о текстурах Гранджана, которые Цохер объяснил разрывам ориентации при контактах со слюдой.

По докладу Цохера развернулась дискуссия. Озен дополнил качественное рассмотрение распространения света в закрученных структурах конкретными математическими соотношениями, которые следуют из электромагнитной теории света. Кроме того, он напомнил, что еще Фридель наблюдал текстуры Гранджана в каплях. Ж. и Э. Фридель не согласились с Цохером по поводу текстур Гранджана. Они считали их обусловленными объемной структурой холестериков. Кроме того, ни Цохер, ни Озен не объяснили ни инверсию оптической активности, ни влияние наклона образца на оптические свойства. Цохер частично согласился с критикой, но констатировал, что для окончательных выводов необходимо провести еще новые исследования.

Дискуссия о гипотезе роев продолжалась и на LVIII Конференции Фарадеевского общества в 1933 г. Орнштейн и Касти выступили на ней с общирным докладом [66]. Они привели старые и новые аргументы, говорящие в пользу теории роев.

Цохер тоже выступил с докладом «Влияние магнитного поля на нематическое состояние» [67]. Цохер четко понимал, что он не только решает частную проблему взаимодействия нематика с магнитным полем, но и развивает новую концепцию строения всех жидких кристаллов. Это следует из следующего введения в его статью: «Две различные фундаментальные гипотезы использовались до сих пор для объяснения изменений в нематических системах в магнитном поле: это теория роев и теория искажения (*Verbiegungstheorie*). Очень важно решить, какая из них правильная не только для частной проблемы, к которой относится данная статья, но для общего вопроса о структуре этих фаз» [67, с. 945].

Цохер утверждал, что теория искажения (позже ее стали называть теорией *континуума*) была заложена им еще в работе 1927 г., о которой мы говорили выше [64]. В основе этой теории лежат следующие три положения:

1. Вещество, как целое, имеет тенденцию находиться в таком состоянии, в котором направления осей в каждой точке одинаковы.
2. Любые силы, действующие так, чтобы искажить это состояние в области, где все направления одинаковы, приводят к искажениям, в которых направления изменяются непрерывно до тех пор, пока возвращающие силы упругой природы не уравновесят приложенные силы.
3. На поверхности твердых тел (например, стекла

или металла) положения в первом приближении практически неизменяющиеся [67, с. 945].

Силы упругости, действующие в нематике, Цохер, как и Озен, описал макроскопическими константами k_i . Он ввел их следующим образом. Рассматривается слой нематика в планарной ориентации между двумя опорными пластинками, одна из которых поворачивается. При небольших деформациях нематика на угол ϕ вращательный момент D , согласно закону Гука, должен быть пропорционален площади слоя нематика q и обратно пропорционален толщине слоя z :

$$D = q(\phi/z) k_t. \quad (1)$$

Константа k_t является модулем кручения, имеет размер силы и, следовательно, измеряется в динах.

Далее Цохер рассмотрел два случая: планарный слой нематика + магнитное поле перпендикулярно образцу (случай I) и гомеотропный слой + магнитное поле параллельно образцу (случай II). Деформация нематика в этих случаях схематически показана на рис. 22.

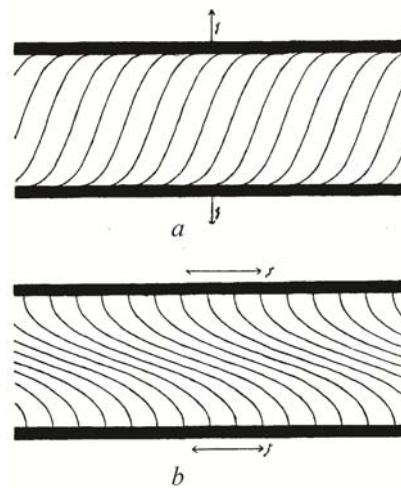


Рис. 22. Схема деформации нематика в магнитном поле: *a* – случай I, *b* – случай II. Направление поля показано стрелками [67]

Fig. 22. Diagram of nematic deformation in magnetic field:
a – case I, *b* – case II.
Field direction is shown by arrows [67]

Цохер назвал эти деформации «продольный изгиб» (случай I) и «поперечный изгиб» (случай II). Так же были названы и соответствующие константы k_1 и k_2 . [12]. Далее Цохер рассмотрел влияние магнитного поля на планарный нематик перпендикулярно

направлению упорядочения. Энергия слоя нематика толщиной dx в поле H будет

$$dE = q (\kappa_1 \cos^2 \phi + \kappa_2 \cos^2 \phi) dx, \quad (2)$$

где κ_1 и κ_2 – восприимчивости параллельно и перпендикулярно длинным осям молекул, а ϕ угол между направлением первоначальной ориентации и направлением магнитного поля. При этом вращательный момент, действующий на нематик

$$dD = q(H^2/2) (\kappa_1 - \kappa_2) \sin 2\phi dx. \quad (3)$$

Из этих уравнений Цохер нашел, что если толщина слоя нематика z , то

$$(z/2)H [(\kappa_1 - \kappa_2)/k]^{1/2} = \pi/2. \quad (4)$$

Фредерикс показал [68], что произведение критического поля H_0 на толщину переориентированного им слоя z_0 является константой. Для *n*-азоксианизола это произведение при 120 °C равно 8,4. Тогда

$$z_0 H_0 = \pi/[(\kappa_1 - \kappa_2)/k]^{1/2} = 8,4 \text{ и } [(\kappa_1 - \kappa_2)/k]^{1/2} = 37.$$

Отсюда, используя значение $(\kappa_1 - \kappa_2) = 0,15 \cdot 10^{-6}$, Цохер оценил константы $k \sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ дин, что хорошо совпадает с современными значениями констант упругости нематиков. Далее, используя формализм теории искажения, Цохер показал, что она хорошо объясняет все экспериментальные результаты, полученные до сих пор.

В первой экспериментальной части этой статьи Цохер сообщил о результатах поиска жидких кристаллов, которые в магнитном поле своими длинными осями ориентируются перпендикулярно полю. Оказалось, что такие текстуры образуют водные системы бромфенантренсульфоновой и хлорфенантреновой кислот, а также сальварсаны. Первые две системы показывают отрицательное, а растворы сальварсана – положительное двупреломление. «Эти эксперименты показывают, – писал Цохер, – что правило, согласно которому оси стремятся расположиться параллельно силовым линиям, не всегда выполняется» [67, с. 955]. Позже было показано, что ориентация в магнитном поле определяется знаком магнитной анизотропии. Во второй части Цохер описал эксперименты для случая III, когда слой нематика, ориентированный параллельно опорным стеклам, верхнее из которых плоское, а нижнее – линза, подвергался действию магнитного

поля перпендикулярно образцу. Здесь получены только качественные наблюдения.

Цохер решительно выступал против любых попыток примирить его теорию с теорией роев. В этом плане интересна его статья [69]. Анализируя весь полученный к тому времени экспериментальный материал, он констатировал, что для смектической мезофазы «ни одно из наблюдавших явлений не удается объяснить с точки зрения теории роев» [69, с. 161]. Для нематической фазы раньше с позиции теории роев объясняли упорядочение в толстых слоях, а также в магнитном и электрическом полях. Но и эти попытки, как показал Цохер, должны быть оставлены. «Следовательно, – писал Цохер, – не оправдывается мнение, что теория роев может объяснить все явления. Пожалуй, в теории континуума можно найти основания для понимания всех явлений, но и тут еще нельзя говорить о какой-либо полноте» [69, с. 161].

Одним из основных экспериментов, на которые опирается теория роев, это эффект «искр», состоящий в кратковременном просветлении небольших участков гомеотропных препаратов нематиков. Этот эффект трактуется как влияние теплового движения на ориентацию роев. Цохер показал [69], что такое объяснение противоречит элементарной физической логике: рои слишком массивны, чтобы тепловое движение могло бы их разориентировать. Но разориентация может возникать спонтанно. В качестве примера Цохер привел гомеотропный слой *n*-ацетоксибензализина. До расстояния 0,5 мм от опорных стекол слой гомеотропный, а в середине слоя спонтанно образуется планарная ориентация. Причем переход между слоями является непрерывным, как и следует из теории континуума.

В 1937 году попытку защитить теорию роев предприняли немецкие физики Р. Фюрт и К. Зитте из Физического института Немецкого университета в Праге [70]. Они утверждали, что различие между теориями роев и континуума в основном чисто терминологическое. Чтобы устраниТЬ те немногие, по их мнению, противоречия, которые остаются после снятия терминологических недоразумений, достаточно считать, что рои не имеют резких границ, причем по мере удаления от центра роя молекулы постепенно меняют свою ориентацию (дань теории континуума!) на другую, существующую в соседнем рое.

Рои, по мнению Фюрта и Зитте, не более чем сиботактические группы, существование которых в любых жидкостях установил в 1931 г. американский

ученый Г. Стюарт. В этих группах поступательные движения молекул практически отсутствуют, молекулы лишь колеблются вокруг положений равновесия. Поступательные движения в жидкости осуществляют сиботактические группы как целые. В жидких кристаллах все то же самое, но в жидких кристаллах длинные оси молекул ориентированы в одну сторону.

Рои, по мнению этих ученых, – это реальные образования в жидких кристаллах, и, чтобы доказать это, они привели результаты вычислений из оптических экспериментальных данных (эффект «искр») размеров роев. Полученные ими размеры (диаметр $\sim 10^{-5}$ см), хорошо согласуются с найденными из диэлектрических и магнитных измерений. С размером роев, несомненно, связаны и константы упругости Цохера, так как они имеют размерность энергия/длина, а характерная длина в жидких кристаллах только одна – диаметр роя.

В заключение Фюрт и Зитте писали: «Следует еще раз остановиться на том, что, хотя формализм теории роев дает лучшие результаты, физическое содержание обеих теорий идентично. Поэтому мы были бы неправы, если бы сделали вывод, что одна теория «правильная», а другая – «ошибочная». И если мы в своей работе сделали попытку доказать реальность существования роев с размерами $\sim 10^{-5}$ см, то это должно восприниматься не как опровержение теории континуума и победа теории роев, а как попытка показать, как противоречия между обеими теориями растворяются в пустоте» [70, с. 399].

Это «растворение» состоит в попытке считать рои областями в континууме с изгибовыми деформациями, где длинные оси молекул имеют примерно одно направление. Будущая «истинная» теория, по мнению Фюрта и Зитте, объединит обе конкурирующие теории, взяв от теории роев учет теплового движения молекул, а от теории континуума – изгибовые деформации.

Цохер ответил специальной статьей «О теории континуума и теории роев нематических фаз» [71]. Прежде всего, он подчеркнул физическое различие моделей, лежащих в основе теорий роев и континуума. В первой теории внешнее воздействие направлено против теплового движения и только. В теории континуума внешние возмущения встречают противодействие упругих сил, аналогичных тем, что действуют в твердых телах.

Мерой упругости являются константы K_i , физический смысл которых Цохер пояснил на примере деформации кручения нематика (см. уравнение (1)).

Здесь K_t это момент вращения/см², приходящийся на единицу деформации $d\phi/dx$, или $K_t/2$ – плотность энергии, приходящаяся на квадрат деформации ($d\phi/dx$ измеряется в см⁻¹). То, что размерность K есть сила, или энергия на сантиметр, определяется природой рассматриваемой деформации, которая не является безразмерной (например, $\Delta l/l$), как в случае деформаций, описываемых обычным модулем упругости, а имеет размерность [см⁻¹] как изменение угла на единицу длины. Следовательно, из размерности K нельзя сделать вывод о реальности существования характерной длины – «диаметра роя» [71, с. 572].

Цохер показал, что его константы K_i непосредственно связаны с константами Озенна K_{ii} : $K_{11}/v = K_t$; $K_{22}/v = K_f$; $K_{33}/v = K_d$, где K_t – характеризует «крутильные деформации», K_f – «изгибание осевых линий», K_d – «расхождение осевых линий», v – молекулярный объем, $1/v$ – количество молекул на см³.

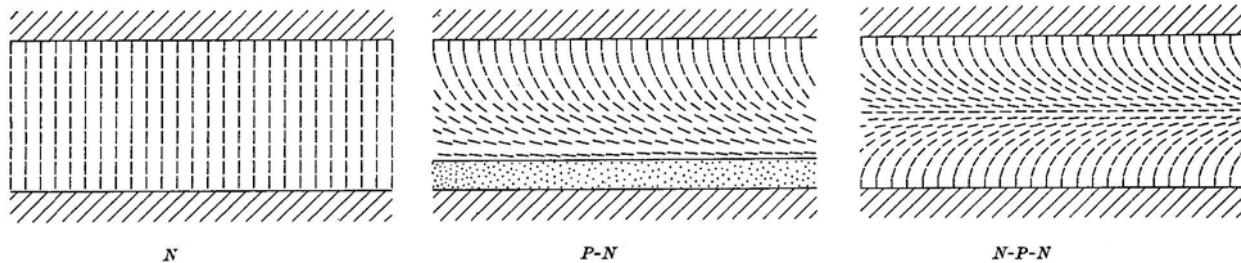
Фюрт и Зитте полагают, что однородные области в жидких кристаллах могут получаться между параллельными стенками только при толщинах в несколько сотых миллиметра. В этом случае стенки ориентируют рои. Цохеру это непонятно и, кроме того, еще Моген показал, что можно получить ориентированные слои жидких кристаллов толщиной в несколько десятых миллиметра, и как там будут вести себя рои – непонятно. Фюрт и Зитте считают, что в *n*-ацетоксибензализине рои распределены хаотично и фаза изотропна. На самом деле в этом веществе в сходящемся свете они анизотропны, а молекулы перпендикулярны стенкам.

Затем Цохер показал некорректность оценок диаметра роя из оптических, диэлектрических и магнитных измерений. В случае эффекта «искр» в расчетах – явная ошибка, основанная на принятии изотропности нематика, в то время как он «псевдоизотропен», т. е. является оптически одноосным, причем ось направлена перпендикулярно стеклам. Что же касается сиботактических групп, то Цохер признал их важность в жидких кристаллах, особенно вблизи точек просветления. По его мнению, эти группы ответственны за большое магнитное двупреломление изотропных расплавов жидких кристаллов. Проведенные Цохером оценки показали, что тепловое движение в нематиках при обычных температурах весьма мало и, таким образом, для расчетов свойств, таких как двупреломление, диэлектрические константы и т. п., в первом приближении, тепловым движением вообще можно пренебречь» [71, с. 578].

Не довольствуясь теоретическими соображениями, Цохер вместе с Унгаром предприняли попытку [72] экспериментально подробно изучить непрерывность изменений ориентации нематика *n*-ацетоксибензалиазина в слоях различной толщины. Первые результаты уже были описаны выше [69].

Тщательные поляризационно-оптические исследования показали, что реализуются три главных случая ориентации, схематически показанные на

рис. 23: нормальный слой (*N*), переход планарного слоя в нормальный (*P*—*N*) и двойной переход нормального слоя в планарный слой и в нормальный слой (*N*—*P*—*N*). Оптическая картина в первом случае точно соответствует той, которая наблюдается на пластинке кальцита, вырезанной перпендикулярно оптической оси. Во втором случае вследствие градиента температуры у нижнего опорного стекла образовался тонкий слой изотропной жидкости.



*Rис. 23. Схема, иллюстрирующая главные случаи спонтанной ориентации толстых (0,5–1 мм) слоев нематика *n*-ацетоксибензалиазина [72]*

Fig. 23. Diagram illustrating the main cases of spontaneous orientation of thick layers (0,5–1 mm) of p-acetoxybenzalazine nematic liquid crystal [72]

Оптически переход *P*—*N* точно соответствует картине, которую давала пластинка кальцита, вырезанная под углом 45° к оптической оси. Наконец, в третьем случае структура состоит из двух симметричных областей *P*—*N* и оптическая картина идентична двум таким пластинкам, наложенным друг на друга. Все это говорило о том, что переход от *N* к *P* происходит плавно в соответствии с предсказанием теории континуума. Тепловые колебания, проявляющиеся в дрожании и исчезновении резкости оптических картин, проявлялись только в толстых препаратах. Цохер провел расчет изменения угла ориентации директора при переходе *P*—*N* с помощью теории Озеена, которую он считал адекватной своей теории континуума. Он использовал выражение для свободной энергии в одноконстантном приближении. Минимизируя свободную энергию с использованием граничных условий, он получил, что

$$\theta = (\pi/2) (z/d),$$

где θ — угол ориентации, d — толщина слоя и z — расстояние до верхнего стекла препарата. Этот закон соответствует линиям ориентации, показанным на рис. 4. Используя теперь закон изменения ориентации с толщиной препарата, Цохер и Унгар вычислили двупреломление для ряда нематиков. Полученные значения хорошо совпали с экспериментальными величинами.

Последняя работа Цохера на эту тему была опубликована [73] в год его смерти. В ней он подвел окончательный итог борьбы теории роев и теории континуума и попытался определить проблемные аспекты физики жидких кристаллов, которые нуждаются в дальнейшем обсуждении. При этом он провел рассмотрение с позиции асимметрии. Цохер считал, что асимметрия имеет не только геометрическое значение, но и соответствует определенным физическим эффектам. Но эти эффекты будут отсутствовать, если кристаллы симметричны. По Цохеру типов асимметрии всего пять (рис. 24). Это — анизотропия, энантиоморфизм, циркулярная или аксиальная, полярная и триасимметрия. *Анизотропия*, низшая степень асимметрии, характерна для всех жидких кристаллов. *Энантиоморфизм*, соответствующий оптической активности, в большинстве случаев, возникает вследствие асимметрии молекул. *Циркулярность* не наблюдается в жидких кристаллах, но в них есть магнитная анизотропия, но нет магнитной полярности. Электрическая полярность может существовать в жидких кристаллах, но весьма вероятно, что число диполей по оси симметрии в одном и противоположном направления равно и поэтому в жидких кристаллах невозможны пиро- и пьезоэлектрические эффекты.

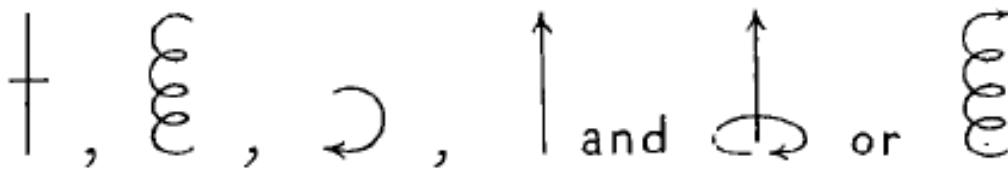


Рис. 24. Типы асимметрии кристаллов по Цохеру [73]

Fig. 24. Types of crystal asymmetry by Zocher [73]

Заключение

Ганс Цохер внес большой вклад в науку о жидкких кристаллах. Его работы положили начало широким исследованиям по целому ряду направлений.

Минеральные жидкие кристаллы, которые открыл (но долго не признавал!) Цохер, сейчас являются новым и актуальным направлением исследований и уже применения, особенно после открытия жидкокристаллических фаз в производных графена. Это дало толчок к новому направлению и в коллоидной химии, изучающей свойства дисперсий. Важными являются работы Цохера по исследованию оптических свойств дисперсий и жидкких кристаллов, особенно связи двупреломления и оптического дихроизма. Изучал он и влияние обработки твердых поверхностей на текстуры и упорядочение жидкких кристаллов.

Наконец, теория континуума, в формулировку и разработку которой внес существенный вклад Цохер, остается краеугольным камнем основания физики жидкких кристаллов. Добавим здесь, что и дефекты структур жидкких кристаллов, которые потом стали именовать дисклинациами, впервые исследовал и классифицировал тоже Цохер. В заключение отметим стиль работы Цохера. Это поразительная основательность, глубина подхода и экспериментальное искусство.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы / References

1. Reitstötter J. Hans Zocher zu seinem 70. Geburtstag am 27 april 1963. *Kollid-Zeitsch. Zeitsch. Poymer*, 1963, **190**, 1–2.
2. Sluckin T., Dunmur D., Stegemeyer H. Crystals that flow. *Taylor and Francis*. 2004, 738 p.
3. Сонин А. С. Жидкие кристаллы: первые сто лет. Книга 1. М. : УРСС, 2014, 298 с. [Sonin A.S. Liquid crystals: the first hundred years. Book 1. M. : URSS, 2014, 298 p. (in Russ.)].
4. Zocher H. Über zinnsäure und bleisäure salze. Versuch einer einheitlichen darstellung der chemie der Zinn – und bleisäure. *Zeitsch. Anorg. Allgem. chem.*, 1920, **112**, 1–66.
5. Kautsky H., Zocher H. Über die beziehung zwischen chemi – und photolumineszenz bei ungesättigen siliziumverbindungen. *Zeitsch. Phys.*, 1922, **9**, 267–284.
6. Zocher H., Kautsky H. Über luminiszenz bei chemischen reaktionen. *Naturwissenschaften*, 1923, **11**, 194–199.
7. Zocher H., Coper K. Über die erzeugung optischer aktivität durch zirkulares licht. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1928, **132**, 313–319.
8. Zocher H., Coper K. Über die durch den weigerteffekt in photochlorid erzeugte anisotropie. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1928, **132**, 303–312.
9. Zocher H., Coper K. Der einfluss photographischer reaktionen auf dem weigerteffekt in photochlorid. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1928, **139**, 263–272.
10. Zocher H., Coper K. Über den einfluss photographischer reaktionen auf den weigert-effect in photochlorid. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1929, **141**, 217–218.
11. Zocher H., Török C. About space-time asymmetry in realm of classical general and crystal physics. *Proc. National Acad. Sci. USA*, 1953, **39**, 681–686.
12. Zocher H. Raumliche und zeitliche asymmetriebetrachtungen in der physik, insbesondere der kristallphysik. *Zeitsch. Phys.*, 1954, **139**, 147–162.
13. Zocher H. Die optischen asymmetrien. *Zeitsch. Phys.*, 1955, **142**, 602–618.
14. Majorana Q. Su due fenomeni magneto-ottici osservati normalmente alle linee di forza. *Atti Reale Acc. Del Lincei*, 1902, **11** (9), 374–376.
15. Schmauss A. Notiz zur magnetischen doppelbrechung. *Ann. Phys.*, 1903, **10** (3), 658–660.
16. Schmauss A. Über die hrn. Majorana gefundene doppelbrechung im magnetischen felde. *Ann. Phys.*, 1903, **12** (9), 186–195.

17. Freundlich H. Die doppelbrechung des vanadinpentoxysols. *Zeitschr. Elektrochemie*, 1916, **22**, (1–2), 2733.
18. Diesselhorst H., Freundlich H., Leonardt W. Arbeiten aus den gebieten der physik, mathematik, chemie. *J. Eister und H. Geitel gewidmet*. Braunschweig, 1915, 453–478.
19. Diesselhorst H., Freundlich H. Über die doppelbrechung des vanadinpentoxysols. *Physik. Zeitschr.*, 1915, **14**, 419–425.
20. Krut H.R. Über das vanadinpentoxysol. *Kolloid – Zeitsch.*, 1916, **19** (4), 161–165.
21. Reinders W. Anisotrope kolloide losungen. *Kolloid – Zeitsch.*, 1917, **21** (5–6), 161–165.
22. Szegvari A. Über die ultramikroskopische untersuchung linearer elemente. II. Die stabchensole. *Zeitsch. physik. Chem.*, 1924, **112** (3–4), 295–316.
23. Zocher H. Über sole mit nichtkugeligen teilchen. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1921, **98**, 293–337.
24. Freundlich H. Stapelfeldt F., Zocher H. Quantitative untersuchungen am vanadinpentoxysol. I. Die stromungsanisotropie. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1924, **114**, 161–189.
25. Freundlich H. Stapelfeldt F., Zocher H. Quantitative untersuchungen am vanadinpentoxysol. I. Die wirbelkreuz. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1924, **114**, 190–207.
26. Freundlich H., Neukircher H., Zocher H. Über die elastizität und die stromungsdoublelbrechung in solen mit nichtkugeligen teilchen. I. *Kolloid – Zeitsch.*, 1926, **38**, 43–47.
27. Freundlich H., Neukircher H., Zocher H. Über die elastizität und die stromungsdoublelbrechung in solen mit nichtkugeligen teilchen. II. *Kolloid – Zeitsch.*, 1926, **38**, 48–54.
28. Zocher H. Über freiwillige strukturbildung in solen. (Eine neue art anisotrop flüssiger medien). *Zeitsch. anorg. allgem. Chem.*, 1925, **147**, 91–110.
29. Zocher H., Jacobsohn K. Über freiwillige strukturbildung im vanadinpentoxysol. *Kolloid – Zeitsch.*, 1927, **41**, 220–222.
30. Zocher H., Jacobsohn K. Über taktosol. *Kolloidchem. Beihefte*, 1929, **28**, 167–206.
31. Biltz W. Über die gegenseitige beeinflussung kolloidal gelöster stoffe. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1904, **37**, 1095–1116.
32. Berkman S., Zocher H. Zur kenntnis der physikalisch – chemischen eigenschaften der merkurisulfosalizylate. I. Teil. *Kolloid – Zeitsch.*, 1927, **42**, 309–322.
33. Василевская А. С., Генералова Э. В., Сонин А. С. Хромонические мезофазы // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1575–1596. [Vasilevskya A.S., Generalova E.V., Sonin A.S. Chromonic mesophases. *Russ. Chem. Rev.*, 1989, **58**, 1575–1596. (in Russ.)].
34. Freundlich H., Schuster C., Zocher H. Über die stromungsdoublelbrechung von farbstofflösungen. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 119–144.
35. Keeser E., Zocher H. Kolloidchemische studien an uratgalleren. *Kolloidchem. Beihefte*, 1923, **17**, 189–218.
36. Berkman S., Zocher H. Die optische anisotropie der gefarbenen sole von merkurisulfosalizylsäurem natrium. *Kolloidchem. Beihefte*, 1926, **23**, 292–309.
37. Berkman S., Bohm J., Zocher H. Anisotropes kupfer, silber und gold. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1926, **124**, 83–96.
38. Berkman S., Zocher H. Zur kenntnis der physikalisch – chemischen eigenschaften der merkurisulfosalizylate. II. Teil. *Kolloid – Zeitsch.*, 1927, **42**, 322–328.
39. Zocher H., Jacoby F. Über die optische anisotropie selektiv absorbierender farbstoffe. *Kolloidchem. Beihefte*, 1927, **24**, 365–417.
40. Zocher H., Albu H. Über sol-gel-systeme mit anisotropen teilchen. I. Dibenzoylzystin. *Kolloid – Zeitsch.*, 1928, **46**, 27–33.
41. Zocher H., Albu H. Über sol-gel-systeme mit anisotropen teilchen. II. Bariummalonat. *Kolloid – Zeitsch.*, 1928, **46**, 33–36.
42. Bradfield R., Zocher H. Kurze mitteilung über die doppelbrechung von bentonit. *Kolloid – Zeitsch.*, 1929, **47**, 223.
43. Ostwald W. Über mesomorphe und kolloide systeme. *Zeitsch. Kristallographie*, 1931, **79**, 222–253.
44. Zocher H., Goldstein D. Observacoes sobre molhamento do tactosol de pentoxido de vanadio. *Ann. Associa. Quimica Brasil.* 1949, **8**, 20–24.
45. Zocher H., Taktosole und mesphasen. *Kolloid-Zeitschrift*, 1954, **139**, 81–85.
46. Zocher H., Török C. Neuere beiträge zur kenntnis der taktosole. Teil I. Ein neuesttaktosol: Aluminiumhydroxyd. *Kolloid-Zeitschrift*, 1960, **170**, 140–144.
47. Zocher H., Török C. Neuere beiträge zur kenntnis der taktosole. Teil II. Weitere falle von Aluminiumhydroxyd – taktosol und – taktogel, sowie von komplizierteren taktoiden. *Kolloid-Zeitschrift*, 1960, **173**, 1–7.
48. Zocher H., Török C. Neuere beiträge zur kenntnis der taktosole. Teil III. Aluminiumhydroxyd – taktosol mit querstruktur. *Kolloid-Zeitschrift*, 1961, **180**, 41–51.
49. Zocher H., Török C. Crystals of higher order and their relation to other superphases. *Acta Cryst.*, 1967, **22**, 751–755.
50. Zocher H. Nematic and smectic phases of higher order. *Molecular Cryst.*, 1969, **7**, 177–180.
51. Zocher H., Birstein V. Beiträge zur kenntnis der mesphasen. (Zwischenaggregatzustande). I. Über das wesen der mesphasen. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1929, **141 A**, 413–423.
52. Zocher H., Birstein V. Beiträge zur kenntnis der mesphasen. (Zwischenaggregatzustande). II. Über die gegenseitige lagerung der raumelemente einer mesophase. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1929, **142**, 113–125.

53. Zocher H., Birstein V. Beiträge zur kenntnis der mesphasen. (Zwischenaggregatzustände). III. Über die wasserige mesophase des salvarsane. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1929, **142**, 126–138.
54. Zocher H., Birstein V. Beiträge zur kenntnis der mesphasen. (Zwischenaggregatzustände). IV. Einige weitere falle wasseriger mesphasen. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1929, **142**, 177–185.
55. Zocher H., Birstein V. Beiträge zur kenntnis der mesphasen. (Zwischenaggregatzustände). V. Über die beeinflussung durch elektrische und magnetische feld. *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1929, **142**, 186–194.
56. Bose E. Für und wider die emulsionentur der kristallinischen flüssigkeiten. *Phys. Zeitschr.*, 1907, **8**, 513–517.
57. Bose E. Über die viskostatsanomalien anisotroper flüssigkeiten im hydraulischen stromungszustande. *Phys. Zeitschr.*, 1909, **10**, 32–36.
58. Bose E. Zur theorie dor anisotropen flüssigkeiten II. *Phys. Zeitschr.*, 1909, **7**, 230–244.
59. Nernst W. Zur theorie der anisotropen flüssigkeiten. *Zeitschr. Elektrochem.*, 1910, **16**, 702–705. *Diskussion*, 705–707.
60. Bose E. Experimentalbeiträge zur scharmtheorie der anisotropen flüssigkeiten. *Phys. Zeitschr.*, 1911, **12**, 60–62.
61. Ossen C. Die anisotropen flüssigkeiten. Tatsachen und theorien. *Fortschr. chem. Phys. und phys. Chem.*, 1929, **20**, 25–87.
62. Ornstein L. Experimentelle und theoretische begründung der schwarmbildung in flüssigen kristallen. *Zeitschr. Krist.*, 1931, **79**, 90–121. *Allgemeine diskussionsbemerkungen*, 269–314.
63. Fridel G. Les etats mesomorphes de la matiere. *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 273–474.
64. Zocher H. Über die einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer kräfte auf mesphasen. *Phys. Zeitsch.*, 1927, **28**, 790–796.
65. Zocher H. Die optic der mesphasen. *Zeitschr. Krist.*, 1931, **79**, 122–133.
66. Ornstein L., Kast N. New arguments for the swarm theory of liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 931–944.
67. Zocher H. The effects of magnetic field on the nematic state. *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 945–957.
68. Frederickz V., Pepieva A. Theoretisches und experimentalles zur frage nach der nature der anisotropen flüssigkeiten. *Z. Phys.*, 1927, **42**, 532–546.
69. Zocher H. Über die anwendbarkeit der theorie der thermischen schwankungen auf das gebiet der mesphasen («flüssige kristalle»). *Kolloid – Zeitsch.*, 1936, **75**, 161–163.
70. Furth R., Sitte K. Zur begründung der schwarmtheorie der flüssigen kristalle. *Ann. Phys.*, 1937, **30**, 388–400.
71. Zocher H. Über die kontinuumtheorie und die schwarmtheorie der nematischen phasen. *Ann. Phys.*, 1938, **31**, 570–578.
72. Zocher H. Ungar G. Über die struktur undeformierter und einfach deformierter gebiete in nematischen schichten grosserer dicke . *Zeitsch. Phys.*, 1938, **110**, 529–548.
73. Zocher H. Some topics of liquid crystals yet to be discussed. *Molecular Crystals*, 1969, **7**, 165–175.

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

Received 17 May 2019