

УДК 532.783(091)

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ: ДРАМАТИЧЕСКИЕ СТРАНИЦЫ

А. С. Сонин

(Институт элементоорганических соединений РАН)

Первая страница

Можно сказать, что открытию жидких кристаллов помогло научное заблуждение немецкого физика Лемана (1855–1922). Ученик выдающегося физика Августа Кундта и не менее выдающегося кристаллографа Пауля Грота, Отто Леман (рис. 1) был блестящим экспериментатором, специалистом в области молекулярной физики. Однако он отличался оригинальным подходом к фундаментальным проблемам строения кристаллов. Изучая в течение многих лет процессы кристаллизации и растворения, а также влияние на эти процессы электрического поля и механических деформаций с помощью усовершенствованного им поляризационного микроскопа, Леман пришел к выводу, что не пространственная решетка является определяющим свойством кристаллов, а анизотропия оптических свойств и способность расти в пересыщенных растворах.



Рис. 1. Отто Леман

В программной работе [1] он дал оригинальное определение понятию кристалл: «Кристалл является химически однородным телом, которое при наличии внутреннего или внешнего напряжения, вызванного давлением, является анизотропным. Имеет свойство расти в пересыщенных растворах» [1, с. 462]. В той же статье Леман писал: «Не правильное расположение молекул в правильной системе точек является существенным и основным свойством кристалла, а собственная анизотропия молекул, которая косвенно приводит к правильному строению тела» [1, с. 463]. Последняя фраза является ключевой и ее необходимо запомнить. Ее следует понимать так, что «внутреннее напряжение» приводит к тому, что анизотропные молекулы ориентируются определенным образом в пространстве, приводя к оптической анизотропии.

Такое оригинальное представление о природе кристаллов родилось у Лемана в результате изучения механических свойств кристаллов йодистого серебра. При температуре выше 146° этот кубический кристалл при сдавливании не трескается и не рассыпается на мелкие кусочки, а легко меняет свою форму, как расплавленный сургуч или канифоль. Легким нажатием обычной препаративной иглы его легко раскатать в тонкие листочки. Под действием электрического поля этот кристалл полностью теряет свою форму, превращаясь в аморфную массу, из которой вытягиваются, словно щупальцы осьминога, длинные выросты. В те годы еще не было представления о пластических кристаллах, не был известен механизм пластической деформации, поэтому такое поведение кристаллов йодистого серебра, по мнению Лемана, свидетельствовало об отсутствии пространственной решетки. Эти эксперименты Леман проводил будучи профессором Высшей технической школы в Граце.

Леман выстроил для себя следующую теоретическую схему: есть кристаллы, которые выдерживают свой вес, – это твердые кристаллы; есть кристаллы, которые почти выдерживают свой вес, – это кристаллы йодистого серебра; должны быть кристаллы, которые не выдерживают своего веса, т.е. являются жидкими. Жидких кристаллов, т.е. жидкостей, обладающих оптической анизотропией, причем способных расти из пересыщенных растворов, Леман не знал. Но 14 марта 1888 г. письмо, полученное от доцента Немецкой высшей технической школы в Праге Рейнитцера, помогло заполнить пробел в его классификации.

Фридрих Рихард Корнелиус Рейнитцер (1857–1927) (рис. 2) преподавал техническую микроскопию и материаловедение. Кроме того, он вел научные исследования в Ботаническом институте при Технической школе, где изучал химическое поведение двух веществ, содержащихся в моркови: слабо окрашенного гидрокаротина и темно-красного каротина. Тогда было известно, что гидрокаротин близок по своим свойствам к холестерину. Но химическая формула холестерина была еще не известна, и Рейнитцер пытался ее установить. Для этого он получал



Рис. 2. Фридрих Рейнитцер

различные производные холестерина, в частности его сложные эфиры жирных кислот. Он получил холестеринацетат и холестеринбензоат, и при попытке определить их температуру плавления столкнулся с интересными явлениями. Во-первых, при плавлении эти бесцветные в твердом состоянии соединения становились оптически анизотропными и приобретали окраску, которая менялась с повышением температуры, но при дальнейшем нагревании исчезала. Во-вторых, плавление происходило как бы в две стадии – вначале образовывался оптически анизотропный расплав, а при более высокой температуре – бесцветный оптически изотропный расплав.

Рейнитцер счел, что полученные им эфиры холестерина состоят из неразделяемых химическим путем физических изомеров – веществ, имеющих одинаковое химическое строение, но разные физические свойства. Чтобы убедиться в этом, он послал свои препараты Леману, считавшемуся крупнейшим специалистом именно в этой области.

В сопроводительном письме Рейнитцер писал: «По совету доктора Зефаровича, профессора местного Немецкого университета, я осмеливаюсь просить Ваше высокоблагородие переслать Вам два вещества с просьбой по возможности более тщательно исследовать их физическую изомерию. Оба вещества (холестерилацетат и холестерилбензоат) обнаруживают такие выдающиеся и красивые явления, что я надеюсь, это в какой-то мере заинтересует Вас. В связи с этим, а также из собственного интереса к предмету я осмеливаюсь, Ваше Высокоблагородие, привести некоторое предварительное описание явления. Речь идет о предмете, в котором Вы являетесь выдающимся специалистом, и возможно Вам удастся получить доказательство того, что здесь мы имеем дело действительно с диморфизмом, явлением вероятно необычным» [2].

Далее Рейнитцер описывает свои наблюдения над плавлением холестерилацетата и холестерилбензоата. О последнем он пишет: «Вещество имеет, если можно так выразиться, две точки плавления. При $145,5^\circ$ оно вначале

плавится в мутную, но совершенно подвижную жидкость. Она при $178,5^{\circ}$ внезапно становится совершенно прозрачной. При охлаждении появляется фиолетовая и синяя окраска, которая быстро исчезает, при этом подвижная масса становится молочно-белой. При дальнейшем охлаждении еще раз появляется фиолетовая и синяя окраска, и затем вещество затвердевает в белую кристаллическую массу. При наблюдении в микроскоп обычным методом можно легко проследить следующее: при охлаждении вначале появляются звездочки, а позднее большие, состоящие из лучистых иголок агрегаты. Первые вызывают мутность. При расплавлении твердого вещества до мутной жидкости мутность вызывается не кристаллами, а жидкостью, которая в расплавленной массе образует маслянистые бороздки, выглядящие в скрещенных николях светлыми. Они, очевидно, при повышенной температуре, являются расплавленной модификацией вещества, но в кристаллическом состоянии...

Поскольку я не очень знаком с явлением физической изомерии, то я не знаю, наблюдалось ли нечто подобное у других веществ, и поэтому прошу Ваше Высокоблагородие высказаться по этому поводу. Создается впечатление, что при определенной температуре вещество разделяется на два различных соединения» [2].

Леман тщательно изучал присланные Рейнитцером соединения. Рейнитцер тоже продолжал свои исследования. При этом они обменивались письмами, где сообщали друг другу о своих результатах. За это время часть результатов они опубликовали: Рейнитцер – в Трудах Австрийской Академии наук [3], Леман – во втором томе своей книги «Молекулярная физика» [4]. Но ни тот, ни другой еще не поняли природы исследованных соединений.

Затем переписка прерывается на 16 месяцев. Леман в это время менял место работы. Окончательно он обосновался в Карлсруэ, где занял кафедру Генриха Герца в Высшей технической школе. Но работы свои он не прекращал и, по-видимому, в это время к нему пришло понимание, как в соответствии со своей теоретической схемой, классифицировать соединения Рейнитцера.

20 августа 1889 г. Леман сообщил Рейнитцеру, что, смешав холестерилбензоат с оливковым маслом (Леман считал его растворителем), он пришел к заключению, что эта смесь «состоит из очень мягких кристаллов». Заканчивается письмо следующей примечательной фразой: «Для физиков всегда представляет огромный интерес тот факт, что существуют кристаллы, мягкость которых такова, что позволяет назвать их жидкими» [5, с. 222].

Уже 30 апреля 1989 г. Леман послал в журнал «Zeitschrift für physikalische Chemie» статью под названием «О текучих кристаллах» [6]. В ней он описывает удивительно большую пластическую деформацию кристаллов йодистого серебра и добавляет: «В связи с этими наблюдениями кажется, что невозможно найти вещество, кристаллы которого могли бы выдержать деформацию при

сильном изменении формы без разрушения и соединения вновь, как это характерно для аморфных и жидких тел, которые являются текучими. Благодаря открытию Рейнитцера в Праге в последнее время удалось действительно найти жидкие кристаллические вещества. Хотя природа этих кристаллов до сих пор изучена недостаточно и до сих пор еще существует заблуждение относительно их оптических свойств, но у меня нет и капли сомнения, так как они позволяют найти объяснения явлениям, которые до сих пор фигурировали только как предположительные – мягкость кристаллов, которые в этом состоянии напоминают нам густой сироп и гумиобразные жидкости. Это неизвестное вещество является холестерилбензоатом» [6, с. 468]. Что же касается доказательств, то Леман, в соответствии со своей теоретической схемой, привел два главных. Первое – из смеси холестерилбензоата и оливкового масла он наблюдал выделение капель с «полиэдрическими границами», которые считал монокристаллами. Второе – эти капли увеличивались в размерах, т.е. росли как кристаллы.

Леману этого было достаточно. Хотя, как сейчас ясно, полиэдрические формы – это границы между областями с однородной ориентацией молекул, а способность к росту – расширение этих областей за счет переориентации молекул.

Вторая страница

Открытие жидких кристаллов не стало сенсацией в научном мире. Скорее наоборот, оно вызвало настороженное отношение большинства физиков и химиков. И, несмотря на активную пропаганду Леманом своего открытия, большинство ведущих ученых не верили в существование жидких кристаллов.

Известный и весьма авторитетный физик Георг Квинке считал, что жидкие кристаллы – это гетерогенные системы, содержащие твердые кристаллы. Они-то и дают оптическую анизотропию [7].

Другой, не менее известный физико-химик, Густав Тамман, крупнейший авторитет в области изучения фазовых состояний, тоже считал препараты Лемана гетерогенными [8]. «Мне представляется, – писал он, – что мутные расплавы, ...получающиеся из совершенно прозрачных кристаллов, можно рассматривать как эмульсию коричневого продукта восстановления, который образуется в достаточных количествах при получении этих веществ» [8, с. 524].

Выдающийся русский физик и кристаллограф Георгий Вульф, много занимавшийся жидкими кристаллами, тоже считал их гетерогенными образованиями. Он писал: «Лемановские жидкие кристаллы представляют из себя пузыри изотропной жидкости с коллоидной оболочкой, т.е. вся кристаллическая жидкость построена наподобие пены» [9, с. 205].

Кристаллографы не верили в существование жидких кристаллов еще и потому, что их шокировали теоретические представления Лемана об отсутствии в кристаллах

пространственной решетки. Они не соглашались считать препараты Лемана кристаллами, несмотря на их оптическую анизотропию. Кстати, сам Леман объяснил оптическую анизотропию тем, что анизометрические молекулы жидких кристаллов в препаратах ориентированы своими длинными осями в одном направлении.

Но наряду с учеными, не верившими в существование жидких кристаллов, были и такие, кто своими работами пытался доказать их реальность. Это прежде всего Рудольф Шенк (1870–1965), тогда приват-доцент Марбургского университета. Своими тщательно выполненными опытами он показал, что все известные в те годы жидкие кристаллы являются совершенно чистыми соединениями и при плавлении не разлагаются.

Однако противники жидких кристаллов не сдавались. Ни одно заседание научных конференций того времени не обходилось без жарких дискуссий о жидких кристаллах. Особенно бурными были споры во время заседания Немецкого Бунзеновского общества химиков, проходившего в Карлсруэ 3 июня 1905 г. Гвоздем программы должна была быть демонстрация опытов с жидкими кристаллами, которую подготовили Леман и Шенк. С помощью проекционного поляризационного микроскопа было очень убедительно показано плавление жидких кристаллов и влияние на них магнитного поля. «В том, что жидкие кристаллы существуют вопреки мнению Таммана, мнению, которое удивительным образом в известных учебниках считается равноценным, а иногда даже предпочтительнее моих многочисленных доказательств, может легко убедиться каждый, поскольку все необходимое для разрешения этого спора здесь имеется», – сказал в заключении Леман, указывая на микроскопы и препараты. [10, с. 957].

Дискуссия закончилась компромиссным предложением создать специальную комиссию для рассмотрения вопроса о реальности жидких кристаллов. В комиссию вошли Вант-Гофф (председатель), Ле Бланк, Тамман и Шенк. Комиссия заседала долго и ни к какому определенному мнению не пришла. Но поскольку она была создана, то всем стало ясно, что работы Лемана находятся под большим подозрением. Следствием этого стало прекращение работ по строительству новой лаборатории для Лемана и лишение его кредитов на продолжение научных работ.

Реальность жидких кристаллов была подтверждена не комиссией, а экспериментами. И здесь выдающуюся роль сыграли работы немецкого химика Даниеля Форлендера (1867–1941) (рис. 3), профессора университета в Галле.

Форлендер и его сотрудники получили сотни новых соединений, которые при плавлении обладали оптически анизотропными фазами. Они синтезировали вещества, обладающие двумя последовательными по температуре жидкокристаллическими фазами. Сопоставляя способность соединений к образованию жидкокристаллических фаз с их химическим строением, Форлендер установил, что для того, чтобы соединение обладало при плавлении



Рис. 3. Даниель Форлендер

жидкокристаллической фазой, его молекулы должны быть сильно анизометричными и предельно жесткими. В своей классической монографии «Кристаллическо-жидкие вещества», вышедшей в 1908 г., Форлендер так сформулировал свои выводы: «Многообразные связи, которые были доказаны между кристаллическо-жидким состоянием и химическим строением, безусловно приводят к выводу, что анизотропия жидкостей обусловлена молекулярной формой кристаллическо-жидких веществ. Молекулярная форма в общем случае является линейной. Молекулы должны иметь возможно более длинную структуру для того, чтобы возникло кристаллическо-жидкое состояние... Двупреломление в кристаллическо-жидком состоянии обусловлено анизотропией молекул. Молекулы кристаллических жидкостей можно сравнить с проволочками или листочками, которые укладываются параллельно при встряхивании, в то время как молекулы аморфных жидкостей имеют форму шара» [11, с. 75].

Работы Форлендера фактически определили судьбу жидких кристаллов. После них только непоколебимые скептики, такие как Тамман и Вульф, еще сомневались в их реальном существовании.

Третья страница

Итак, жидкие кристаллы открыты. Их интенсивным изучением занялись многие ученые. И, естественно, встал вопрос: кто же их открыл?

Первым на него попытался ответить Форлендер. В своей монографии [11] он подробно описал результаты работ Рейнитцера и Лемана и сделал вывод: «Трудно решить, кому принадлежит большая заслуга в этой области (открытии жидких кристаллов. – А.С.), Леману или Рейнитцеру. Поэтому мне кажется правильным и справедливым считать и Лемана, и Рейнитцера авторами этого открытия» [11].

Но с этой, в целом справедливой точкой зрения, не согласился Леман. Он даже опубликовал специальную статью под названием «К истории жидких кристаллов» [12]. Отдавая должное работам Рейнитцера, он считал, что

жидкие кристаллы открыл только он, Леман. «Само собой разумеется, – писал Леман, – что надо признать важность прекрасных работ Рейнитцера, в которых открыта температура просветления и поляризация света мутными расплавами, но в интересах исторической истины я считаю необходимым указать на то, что понятие «жидкий кристалл» имеет другой смысл» [12, с. 859]. Это понятие, по мнению Лемана, возникло при изучении свойств йодистого серебра, которое, как уже тогда было ясно, не имеет никакого отношения к жидким кристаллам.

Теперь обиделся Рейнитцер. Он тоже опубликовал статью «К истории жидких кристаллов» [13], где привел выдержки из писем, которыми он обменивался с Леманом в процессе их совместной работы. А вывод он сделал скромный: «Из всего этого неоспоримо ясно, что текучие кристаллы стали понятны Леману только на моих веществах. Поэтому очевидно, что в работах Лемана есть и большая моя заслуга» [13, с. 223].

Однако Леман не желал делить честь открытия с Рейнитцером. Он продолжал печатать статьи о своем приоритете. Аргументы его все те же: «Понятие о жидких кристаллах существовало уже многие годы и было стройной теорией, созданной с помощью кристаллизационного микроскопа, прежде чем Рейнитцер начал свои исследования» [14, с. 3778]. Эта «стройная теория», как мы видели, базировалась на совершенно неверных представлениях о строении кристаллов.

Прошло еще несколько лет. Все меньше оставалось сомневающихся в реальности жидких кристаллов. В этом несомненная заслуга Лемана, активно пропагандировавшего жидкие кристаллы. Число его работ перевалило за двадцать, он написал шесть книг. Его вклад в молекулярную физику был настолько весом, что дважды, в 1916 и 1919 гг., его фамилия фигурировала в числе первых претендентов на Нобелевскую премию. Но вопросы приоритета по-прежнему казались Леману главными. Почти в каждой статье и в каждой книге он подробно разъяснял, что это он открыл жидкие кристаллы на примере йодистого серебра, хотя к этому времени всем стало предельно ясно, что как раз йодистое серебро ничего общего с жидкими кристаллами не имеет. Вопросы борьбы за приоритет так захлестнули Лемана, что даже в книге, посвященной технике исследования кристаллов с помощью

кристаллизационного микроскопа, он посвятил истории открытия жидких кристаллов две большие главы. В первой главе он подробно описал свои первые работы по жидким кристаллам. Во второй главе, которая называлась «Жидкие кристаллы и авторское право», Леман изложил историю своей борьбы за приоритет. Цель этой главы, как ее определил Леман, – «на однозначно трактуемом, легко понятном примере указать на нездоровые явления в научной жизни, когда из-за удивительно бурного развития физики в последнее десятилетие некоторые ученые стали работать не только из интереса к науке, но и из желания уничтожить право и справедливость» [15, с. 95]. Далее Леман цитирует некоторые статьи Гражданского кодекса, относящиеся к присвоению личной собственности, клевете, мошенничеству. Но, констатирует он, для защиты приоритета в науке все это не годится. «Поэтому, – продолжает Леман, – живет иной беззащитный в постоянном страхе, что плодами его трудов воспользуется другой, а сам он будет в конце концов обвинен в том, что украл их. Его ждет по меньшей мере замалчивание его результатов и преувеличенное подчеркивание успехов других» [15, с. 97]. Этот «беззащитный», конечно, сам Леман. Особенно его возмутил тот факт, что в четвертом издании своего учебника Нернст приписал открытие жидких кристаллов Рейнитцеру. «Учебник распространяется, я не могу его запретить, ошибка остается, а я попадаю под подозрение», – с горечью писал Леман [15, с. 100]. В связи с таким положением он предложил ввести свободную и публичную регистрацию открытий по аналогии с патентованием технических изобретений.

История науки расставила все по своим местам. Конечно, жидкие кристаллы открыли Рейнитцер и Леман. Они работали вместе, хотя и в разных лабораториях. Они хорошо дополняли друг друга и поодиночке сделать такое выдающееся открытие они бы не смогли.

Три драматические страницы остались навсегда в истории открытия жидких кристаллов. И дальше их судьба не была легкой. Были ошибки, заблуждения, но были и блестящие озарения, тонкие эксперименты и глубокие теоретические разработки. Сегодня жидкие кристаллы – это быстро развивающаяся область физики и химии конденсированного состояния материи, занимающая свое место в технике и промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehmann O.* // *Ztschr. Krist.* 1890. **18**. S. 457.
2. Письмо Рейнитцера Леману от 14 марта 1888 г. // Архив Высшей Немецкой технической школы в Граце.
3. *Reinitzer F.* // *Sitzungsber. math.-naturwiss.* 1888. **97**. S. 167.
4. *Lehmann O.* // *Molekularphysik.* Leipzig. **2**. 1889.
5. *Reinitzer F.* // *Ann. Phys.* 1908. **27**. S. 213.
6. *Lehmann O.* // *Ztschr. phys. Chem.* 1889. **4**. S. 462.
7. *Quincke G.* // *Ann. phys. Chem.* 1894. **53**. S. 593.
8. *Tammann G.* // *Ann. Phys.* 1901. **4**. S. 524.
9. *Wulf G.* // *Ztschr. Krist.* 1908. **46**. S. 209.
10. *Berichte über die Demonstration der flüssigen Kristalle von Geh. Hofrat Dr. O. Lehmann, Karlsruhe* // *Ztschr. Elektrochem.* 1904. **45**. S. 955.
11. *Vorländer D.* *Kristallinisch-flüssige Substanzen.* Stuttgart. 1908.
12. *Lehmann O.* // *Ann. Phys.* 1908. **25**. S. 852.
13. *Reinitzer F.* // *Ann. Phys.* 1908. **27**. S. 213.
14. *Lehmann O.* // *Ber. Dt. Cem. Ges.* 1909. **3**. S. 3774.
15. *Lehman O.* *Das Kristallisationsmikroskop.* Braunschweig. 1910.