



КОЖУШКО
Богдан Васильович,
головний конструктор,
Інститут фізики НАН України
(м. Київ)



ШЕНДЕРОВСЬКИЙ
Василь Андрійович,
д-р фіз.-мат.наук, проф., провідний
науковий співробітник,
Інститут фізики НАН України
(м. Київ)

ДО 150-ТИ РІЧЧЯ ВІДКРИТТЯ РІДКИХ КРИСТАЛІВ

Проведено аналіз виконаних в Україні досліджень, які засвідчують пріоритет львівського професора Ю. Планера у відкритті рідкокристалічного стану речовини. Вперше встановлено також вирішальну роль львівського хіміка Л. Пебалья у винаході схеми реакції синтезу рідкого кристалу холестерин хлориду.

Проанализировано архивные и другие материалы, относительно приоритета львовского профессора Ю. Планера в открытии явления жидкокристаллического состояния вещества. Впервые показано, что львовский химик Л. Пebaль предложил схему реакции синтеза жидкого кристалла, которая увенчалась успехом.

The article summarizes the researches performed by Ukrainian scientists on the priority of Lviv-based professor Julius Planer in the discovery of the liquid-crystal state of matter and demonstrates the crucial role of Lviv-based chemist Leopold Pebal in development of a successful fusion reaction scheme of the first liquid crystal.

У 2011 році минає 150 років від часу, коли було відкрито рідкокристалічний стан речовини (агрегатний стан, який є проміжним між твердим тілом і рідиною). Важко і довго прокладало собі дорогу до визнання і практичного застосування це епохальне відкриття. Навряд чи можливо

відшукати в історії науки та техніки подібний приклад. Достатньо нагадати, що широкому загалу фахівців рідкі кристали (далі – РК), як надзвичайно перспективний матеріал сучасної електронної техніки візуалізації, стали відомі лише понад чотири десятиріччя тому. Сьогодні РК – це окрема ділянка фізики та хімії конденсованого стану матерії, що динамічно розвивається, стимулюючи бурхливий розвиток техніки та промисловості. В результаті створена нова елементна база електронної техніки: індикатори, дисплеї, сенсори фізичних величин, елементи та пристрої інтегральної оптики, модулятори, дефлектори, лазери тощо. Сформувався новий напрямок в електроніці – рідкокристалічна електроніка.

В науці загальноприйнятим вважалося, що пріоритет отримання рідкокристалічного стану речовини належить австрійському ботаніку Фрідріху Рейнітцеру та німецькому кристалографу Отто Леманну. Нині можна стверджувати, що історія відкриття РК є не точною, оскільки не було враховано науковий вклад львівського вченого Юліуша Планера.

Серед наукових досліджень до недавню була надто обмежена кількість статей щодо пріоритетної ролі вітчизняної науки у відкритті РК. Група харківських фізиків, ще за часів колишньої УРСР, була першою з поміж науковців на українських теренах, які згадали Планера і пояснили спостережуване ним явище [1]. В незалежній Україні до минулого року лише в двох працях [2, 3] була відзначена піонерська роль львівського вченого у відкритті нового класу речовини, при чому, якщо в першій міститься тільки коротка згадка, то в останній автор детально описала методіку досліджень і спостережувані Планером оптико-теплові явища. В 2010 р. побачили світ кілька публікацій українських авторів, в яких вперше досліджено життєвий шлях Планера, відображено невідомі сторінки його наукової кар'єри та детальніше проаналізовано експерименти [4, 5, 6, 7, 8, 9].

Фахівцям було відомо, як Рейнітцер, отримавши похідну сполуку холестерину – холестерин бензоат, несподівано виявив її дивні властивості „подвійного топлення” (наявність двох температурних точок топлення $145,5^{\circ}\text{C}$ і

178,5⁰C) до того ж з наявною між цими температурами невідомою «проміжною» фазою в'язкої та помутнілої рідини. Причому, вище 179⁰C досліджувана речовина стає прозорим розплавом (розтопом). До того ж у проміжному стані рідина сильно розсіювала падаюче світло і спостерігалася зміна чудесно-яскравих кольорів забарвлення при її нагріванні або охолодженні. Вчений описав експеримент і отримані результати в статті [10], яка була опублікована в щомісячному австрійському хімічному журналі у 1888 р. Хоча професійний біолог Рейнітцер (працював асистентом в Інституті фізіології рослин при Карловому університеті у Празі) і викладав технічну мікроскопію та матеріалознавство для студентів у Вищій німецькій технічній школі (Прага), але не зміг самостійно пояснити нові фізичні явища.

Вже наступного року німецький фізик Леманн, до якого Рейнітцер звернувся за допомогою, використавши модернізований ним поляризаційний мікроскоп, встановив, що «проміжна» фаза холестерин бензоата володіє подвійним променезаломленням світлових хвиль. Але як було тоді вже добре відомо, це фізичне явище притаманне лише анізотропним середовищам (слово анізотропія походить від грецького *анісос* – неоднаковий і «..тропія», тобто неоднаковість механічних, оптичних, електричних, теплових та ін. фізичних властивостей кристалу в різних напрямках). Щоби усунути протиріччя - властивість анізотропії характерна лише для твердотілого кристалу, але ж речовина в „проміжній” фазі була одночасно і рідиною – Леманн вперше запропонував ввести малозрозумілий для всіх термін «рідкий кристал» [11].

Сьогодні доведено, що фундаментальною властивістю РК є наявність орієнтаційного ступеня свободи, який характеризує макроскопічну впорядкованість довгих осей молекул в просторі, внаслідок чого і виникає анізотропія властивостей. Насправді, РК як унікальна мезоморфна (від грецького *мезос* – проміжний) фаза речовини, поєднує в собі властивості як твердих тіл (наприклад, вище зазначена наявність далекого порядку орієнтації), так і рідин (наприклад, прояви текучості, в'язкості). Таке трактування

руйнувало традиційні наукові поняття про класифікацію речовин, що склалася на кінець XIX ст., а тому було неоднозначно сприйнято в середовищі вчених.

Але історична правда полягає в тому, що за 27 років до Рейнітцера і Леманна, професор анатомії та фізіології Львівського університету Юліуш Планер (1827–1881) спостерігав та науково описав оптичне явище селективного (вибіркового) відбивання світла від досліджуваного ним зразка холестерин хлориду при зміні його температури. Саме цей фізичний ефект в XX ст. став класичною ознакою термотропних рідкокристалічних речовин. Так що ж спостерігав та описав Планер в своїй статті, яку опублікував у 1861 р. найавторитетніший на той час австрійський хімічний журнал [12]?

Досліджуючи під мікроскопом властивості холестерин хлориду, похідної сполуки синтезованої з холестерину, він виявив, зокрема, його унікальні оптичні властивості: *«хлорохолестерил ... плавиться приблизно при температурі кипіння води; під час охолодження розплавлена речовина світиться живим фіолетовим забарвленням в падаючому світлі, а в прохідному – жовто-зеленим; коли охолодження завершено речовина знову стає прозорою»*. Як відомо тепер, холестерил хлорид є класичним представником *холестеричного* РК (або холестеричної мезофази). Структура холестерика має гвинтову вісь симетрії, і якраз спіральна упаковка молекул в цій мезофазі – причина її оригінальних оптичних властивостей: а) селективне відбивання циркулярно поляризованого світла, колір якого залежить від кроку спіралі, та б) оптична активність, яка в тисячі разів перевищує величину, відому для звичайних оптично активних середовищ. Саме останнє і пояснює причину появи чудового яскравого (живого) забарвлення, яке так захоплено описували ранні дослідники РК. Колір відбитого світла (або довжина світлової хвилі) змінювався тому, що зміна температури досліджуваної речовини викликала зміну величини кроку спіралі.

Звичайно, у своїй статті, Планер не використовує сучасну термінологію, як «холестерична фаза», «рідкий кристал», «селективне відбивання» та ін., до того ж, на той час не було відомо навіть хімічної формули об'єкту досліджень.

Тим не менше, його робота за суттю без сумнівів є першим документально описаним науковим спостереженням фізичних властивостей термотропних холестеричних РК, їхніх фазових переходів.

Зазначимо, що теоретичне пояснення зміни забарвлення РК, тобто явища селективного відбивання світла планарною текстурою холестеричної рідкокристалічної фази, було зроблено французьким фізиком Х. де Фрізом лише в 1951 р., майже через століття після експериментів Ю. Планера. А невдовзі, в 1963 р. американець Джеймс Фергюсон використав цю відому найважливішу властивість РК – змінювати забарвлення під дією температури – для виявлення невидимих людським оком теплових (інфрачервоних) випромінювань. Після того, як йому видали патент на цей винахід (U.S. Patent № 3114836), інтерес до РК виріс лавиноподібно.

Слід зазначити, що за способом отримання РК поділяються на два типи. Представника одного із них першим в світі мимоволі відкрив Планер, розплавляючи, а потім охолоджуючи холестерин хлорид. Згодом такі кристали кваліфікували як *термотропні*: а вони в свою чергу поділяються ще на три види, одним із яких є вже згадувані *холестерики*. Термотропні РК утворюються при нагріванні твердих кристалічних тіл (або охолодженні ізотропної рідини), а тому можуть існувати лише в певному інтервалі температур. Через це мають обмежене практичне застосування, в основному для термометрії. Другий тип - *ліотропні* РК, які утворюються при розчиненні твердих органічних речовин в різноманітних розчинниках.

Окрім Планера, до Рейнітцера явище зміни забарвлення холестериків під дією температури спостерігали та описали австрійські хіміки Вільгельм Льобіш (в 1872 р) та Богуслав Райманн (в 1887 р.). Заради справедливості треба відзначити, що в своїй статті Рейнітцер посилається на праці всіх попередників і коментує спостереження, які провели до нього Планер, Льобіш [13] та Райманн [14]. Льобіш та Райманн, як і згадувані вже Планер з Рейнітцером, також не змогли самотійно пояснити отриманих експериментальних результатів і не оцінили їхнього значення. Планер, на відміну від Рейнітцера, не

звернувся за поясненнями до фізиків, напевно, через те, що кристалографія як наука розвинулася якраз під кінець XIX ст. Іншими словами, на нашу думку, відкриття львівського вченого випередили свій час.

Тривалий час в Україні невідомим залишався життєвий шлях та наукові досягнення Ю. Планера. Правда, в 2010 р. зусиллями дослідників історії науки з Харкова, Львова та Києва вдалося значно заповнити цю білу пляму.

Можемо чітко окреслити три наступних періоди в житті Ю.Планера.

I. Віденський період (1827–1855).

Він бере свій початок від народження (13.08.1827) в Дьоблінгу, одному з чудових районів Відня. У 1845–1849 рр. – студент медичного факультету знаменитого Віденського університету. З 1850 по 1854 рр. працював першим асистентом всесвітньо відомого вченого-медика Карла Рокитанського. Тут він отримав диплом доктора медицини (1851), опублікував відомі наукові праці в області дослідження зв'язку пігментації людської крові з різними важкими недугами. Отримав світове визнання: його ім'я в наукових монографіях зустрічається поряд із такими знаними німецькими і австрійськими патологоанатомами як Йоган Меккель, Олександр Еккер, Рудольф Вірхов. Від 1854 р. член цісарсько-королівського товариства лікарів. Восени 1855 р. вчений переїжджає до Львова.

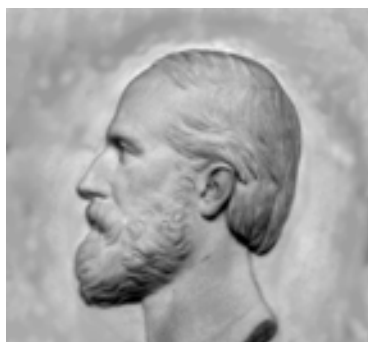
II. Львівський період (1855–1863).

В осінньо-зимовому семестрі 1855/1856 н.р. розпочав викладацьку кар'єру, як ординарний (штатний) професор описової анатомії, завідуючий кафедрою анатомії медично-хірургічного інституту при Цісарсько-королівському університеті, викладаючи для студентів першого курсу програмний курс «анатомія людини». З наступного весняно-літнього семестру, як додатковий предмет начитує курс «топографічна анатомія», а з літнього семестру 1857/58 н.р. викладав студентам додатковий спецкурс «спеціальна патологічна анатомія». Починаючи із осінньо-зимового семестру 1858/59 н.р. читає новий спецкурс – «загальна патологічна анатомія з демонстраціями і практичними заняттями». Заснував окремий патолого-анатомічний музей,

значно оновив фізіолого-анатомічну колекцію музею медицини [15]. Літом 1863 р. виїхав до м. Грац.

III. Грацький період (1863–1881).

У жовтні 1863 р. Планер призначений на посаду завідуючого першої кафедри анатомії на новоствореному медичному факультеті університету м. Грац. В тому ж році він отримав звання ординарного професора описової і топографічної анатомії, продовжив викладацьку діяльність. 1865/66 н.р. обирається деканом медичного факультету. В 1872 р. на базі кафедри вчений створив інститут анатомії, керував плануванням і побудовою його сучасних корпусів. Це був перший в Європі науково-навчальний заклад нового типу, а Планер став першим його директором і трудився на цій посаді беззмінно до самої смерті. Помер 25 липня 1881 р., похований в Граці. Вдячні нащадки помістили на стіні пошани сучасного Інституту анатомії в м. Грац його



Барел'єф
проф. Ю. Планера
на стіні Інституту анатомії
в м. Грац

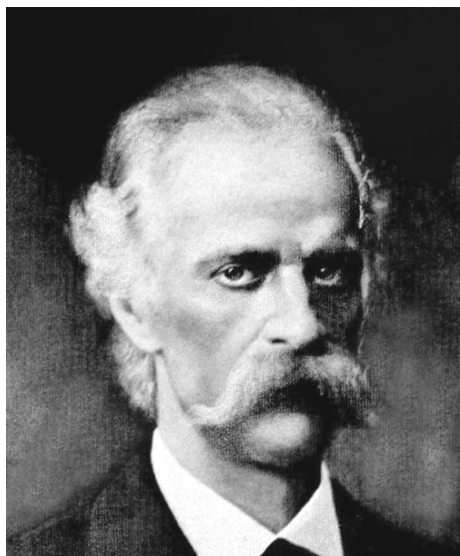
барельєф (див. його копію у нашій статті, на жаль, жодної світлини нами не знайдено). Вартує нагадати, що в цьому році минає 130 років від дня його смерті.

Визнаючи сьогодні піонерську роль Ю. Планера, жоден із дослідників не зазначив, що до відкриття першої рідкокристалічної речовини безпосередньо причетний ще один львівський вчений – відомий хімік Леопольд Пebaль (*Leopold Pebal*). Хоча в тій частині своєї статті, яку Планер присвятив синтезу деяких похідних холестерину, вчений прямо про це пише: *«За рекомендацією професора Пebaля я подіяв на холестерол трихлоридом фосфору, і отримав хлоринову сполуку холестеролу, яку я хотів використовувати в подальшому для синтезу інших похідних алкоголів – аналогічних сполук холестеролу»* [12]. Отримана Планером «хлоринова сполука холестеролу» – не що інше, як знаменитий холестерин хлорид, на якому він першим у світі спостерігав незрозумілі на той час оптичні явища в певному температурному діапазоні. Завдяки спільним зусиллям двох вчених в 1861 р. у Львівському університеті була синтезована речовина, яка

стала родоначальником класу рідких кристалів. Тож вважаємо за необхідне дещо ширше згадати про вченого-хіміка Пебаль.

Після відкриття в 1851 р. на філософському факультеті Львівського університету хімічної кафедри, другим її керівником в 1857 р. став Леопольд Пебаль, який очолює кафедру впродовж 9-ти років, аж до від'їзду до м. Грац.

Документи того часу зафіксували, що Л. Пебаль, який прибув до Львова із Грацу в 1857 р., вже володів титулами доктора філософії та дійсного цісарсько-королівського професора хімії [16]. Крім того в державному архіві серед справ філософського факультету збереглася особова справа професора Пебаль, в якій документально підтверджено його тісну співпрацю із Планером, що розпочалася, приблизно, з 30 липня 1858 р., тобто незабаром після приїзду професора хімії до Львова [17]. Сприяло співпраці між вченими також те, що тоді всі факультети університету знаходилися в одному корпусі на вулиці Миколая, яка нині називається Грушевського. Не випадково, поруч із статтею Планера в тому ж самому номері журналу можна побачити дві наукові



Проф. Леопольд Пебаль
(29.12.1826–17.02.1887)

публікації, автором яких є Пебаль. А ще серед авторів статей, надрукованих в журналі впродовж лише одного 1861 р., є такі всесвітньо відомі хіміки як Кекуле, Менделєєв, Бутлеров, Купер, Лошмідт. Ці факти переконливо свідчать про належний розвиток хімічної науки у Львівському університеті.

Під час роботи у Львові Л. Пебаль відкрив загальну реакцію синтезу кетонів при взаємодії хлоридів карбоксилічних кислот із органічними сполуками цинку, що було першим вагомим внеском львівських вчених в органічну хімію; довів, що амоній хлорид при переході в газоподібний стан розкладається на амоніак і гідроген хлорид; і багато уваги надавав удосконаленню обладнання хімічної лабораторії Львівського університету.

Знову повернувшись до Грацу (1865), Пebaль створив там першу австрійську «школу хімії», а період його перебування на посаді керівника інституту хімії в університеті м. Грац називають «ерою Пebaля». Мабуть під впливом Планера, він так само запланував створити окремий інститут нового типу, який мав стати з його слів «найкращою хімічною лабораторією в Європі». Після смерті вченого саме його модель була використана під час створення хімічних лабораторій в Страсбурзі, Цюріху та Берліні.

17.02.1887 р. Пebaль трагічно загинув (був застрелений своїм колишнім лаборантом, якого перед тим звільнили з посади) по дорозі від інституту до дому [18]. Похований, як і Ю. Планер, в м. Грац. Збереглося передсмертне фото вченого, яке ми помістили у статті.

Електронна «Фармацевтична енциклопедія» подає інформацію, що Л. Пebaль повернувся з Грацу до Львова і з 1872 до 1887 рр. завідував кафедрою хімії в Львівській технічній академії [19]. Але цей факт заперечується інформацією на офіційній веб-сторінці Інституту хімії при Грацькому університеті [18], до того ж він не знаходить підтвердження в сучасній науковій монографії, присвяченій 165-ти літній історії становлення Національного університету «Львівська політехніка» [20].

Необхідно внести ясність власне щодо самого прізвища вченого Планера, оскільки в деяких джерелах воно подається по-різному. Так, серед архівних документів, друкованих матеріалів та електронних ресурсів зустрічаються наступні варіанти прізвища: *Plauer Julius*, *Пляуєр Юліуш*, *Плянер Юльян*, *Plauer* (без імені), *prof. Planer* (без імені), *Juliusz Plauer*, *Plauer / Planer Julius*, *Julius von Planer*, *Planner von Plann Julius*. Проведений нами раніше в [7] детальний аналіз всіх доступних документів, дає однозначну відповідь: у всіх вище згаданих випадках мова йде про одну і ту ж саму людину – першовідкривача рідких кристалів Юліуша Планера.

На завершення статті коротко згадаємо про ті успіхи, які досягнуті на українській землі в царині вивчення та дослідження РК, виготовлення приладів на їхній основі. Від середини 60-тих років минулого століття розпочинається

бурхливий розвиток досліджень фізико-хімічних властивостей РК. Не обминув цей бум і Україну: тут формуються наукові центри в Києві, Харкові та Львові. Київські дослідники зосередились в Інститутах фізики та фізики напівпровідників НАН України. Серед відомих вчених, які проводили, в першу чергу, фундаментальні дослідження в цій області слід назвати такі імена: а) Інститут фізики – *М.В. Курик, О.Д. Лаврентович* (нині директор Інституту рідких кристалів в м. Кент, США), *Ю.О. Резніков, В.Г. Назаренко, О.В. Яроцук, П.М. Томчук, Б.І. Лев та І.П. Ільчишин* (останній розробив перші лазери з розподіленним зворотнім зв'язком на основі холестеричних РК); б) Інститут фізики напівпровідників – *В.М. Сорокін, Р.Я. Зелінський* (розробили перші бістабільні РК дисплеї). У Харкові в Інституті монокристалів НАН України успішно працювали *Л.М. Лисецький, О.В. Толмачов, Л.А. Кутуля та інші*. Львівськими вченими та інженерами *В.В. Пархоменком, Б.М. Яворським і М.В. Тимчишиним* в СКТБ «Мікроелектроніки» ВО «Мікроприлад» було вперше створено в колишньому СРСР знакобуквенні та цифрові індикатори на РК для вимірювальної техніки. Керував цими роботами професор Національного університету «Львівська Політехніка» *З.Ю. Готра* разом із співробітниками *З.М. Микитюком і А.В. Фечаном*.

В 1965 р. була організована перша Міжнародна наукова конференція з проблематики РК, яка відбулася в Кентському університеті (США). До сьогодні такі конференції проводяться регулярно, випускається міжнародний журнал *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1991 р. французькому фізику-теоретику *П'єру-Жилу де Жену* була присуджена Нобелівська премія в галузі фізики за «методи вивчення параметру порядку в простих системах і розповсюдження їх на більш складні структури (рідкі кристали і полімери)». Приємно зазначити, що де Жен відвідував Україну, зокрема, Інститут фізики НАН України і на згадку про це в сквері на території інституту залишилася іменна лава, на якій французький вчений полюбляв обговорював наукові проблеми з українськими колегами.

Список використаної літератури

1. Семиноженко В. П. Жидкие кристаллы: история, проблемы, перспективы / В. П. Семиноженко, Л. Н. Лисецкий // Юбилей науки. – К.: Наук. думка, 1989. – С. 191–202.
2. Природознавство в Україні до початку ХХ ст. в історичному, культурному та освітньому контекстах / Павленко Ю. В., Руда С. П., Хорошева С. А., Храмов Ю. О. – К.: Вид. дім «Академперіодика», 2001. – 420 с.
3. Богомоленко О. В. Піонерські дослідження рідких кристалів українськими вченими / О. В. Богомоленко // Наука та наукознавство. – 2007. – № 1. – С. 113–121.
4. Кожушко Б. В. Ранні дослідження рідких кристалів: роль та місце України / Б. В. Кожушко, В. А. Шендеровський // Актуальні питання історії науки і техніки: матеріали 9-ї Всеукр. наук. конф., 7–9 жовт. 2010 р. м. Житомир: тези доповідей. – К., 2010. – С. 52–55.
5. Кожушко Б. В. Юліуш Планер – першовідкривач рідких кристалів (відновлення пріоритету) / Б. В. Кожушко, В. А. Шендеровський / Наука та наукознавство. – 2010. – № 4. – С. 41–48.
6. Lisetski L. What was observed by Julius Planer in 1861? / L. Lisetski // Condensed Matter Physics. – 2010. – Vol. 13, No 3. – P. 33604: 1–4.
7. Trokhymchuk A. On Julius Planer's 1861 paper «Notiz über das Cholestearin» in Annalen der Chemie und Pharmacie / A. Trokhymchuk // Condensed Matter Physics. – 2010. – Vol. 13, No 3. – С. 37002: 1–4.
8. Bilyu R. A brief account of Julius Planer's life and research / R. Bilyu, A. Lutsyk // Condensed Matter Physics. – 2010. – Vol. 13, No 3. – P. 37003: 1–3.
9. Рідкокристалічна електроніка / [З. Ю. Готра, Р. Я. Зелінський, З. М. Микитюк та ін.]; за ред. З. Готри. – Львів: Априорі, 2010. – 532 с.
10. Reinitzer F. Beiträge zur Kennniss des Cholesterins / F. Reinitzer // Monatshefte für Chemie. – 1888. – Bd. 9. – S. 421–441.
11. Lehman O. Über fließende Kristalle / O. Lehman // Zeitschrift für phys. Chemie. – 1889. – Bd. 4. – S. 462.
12. Prof. Planer. Notiz über das Cholesterin / Prof. Planer // Annalen der Chemie und Pharmacie. – 1861. – Bd. 118. – S. 25–27.
13. Loebisch W. Zur Kenntniss des Cholesterins / W. Loebisch // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1872. – Vol. 5. – S. 510–514.
14. Raymann B. Contribution a l'histoire de la cholesterine / B. Raymann // Bull. de la Societe. Chim. de Paris. – 1887. – Vol. 47. – P. 898–901.
15. Österreichisches Biographisches Lexikon 1815–1950 / Wien. – 1983. – Band VIII. – (Lfg. 37). – S. 116.
16. Akademische Behörden an der k. k. Universität zu Lemberg, sammt der Ordnung der Vorlesungen an derselben (im Sommer-Semester des Studien-Jahres 1856/57). – Lemberg: Aus der k. k. galizischen Aerial-Staats-Druckerei, 1856. – 9 s.
17. Держ. архів Львівської обл., ф. 26, оп. 5, спр. 1472, арк. 14.
18. Organic and Bioorganic Chemistry, Department of Chemistry Karl-Franzens-University of Graz [Електронний ресурс] (History of Chemistry at the

Univer. of Graz). – Режим доступу : http://boch35.kfunigraz.ac.at/ifc-history/2_schubertstr.shtml. – Заголовок з екрану.

19. *Фармацевтична* енциклопедія on-line [Електронний ресурс] / [уклад. : В. П. Черних (голов. ред. ради) та ін.]. – Режим доступу : <http://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/4708/pebal-leopold>. – Заголовок з екрану.

20. *Національний* університет «Львівська політехніка» : [іст. вид. / редкол. : Ю. Я. Бобало (голова) та ін.]. – К. : Логос Україна, 2009. – 448 с. : іл., фотогр.