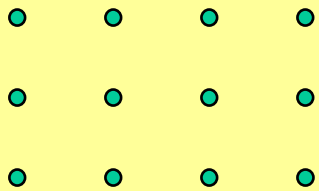
Структуры и фазовые переходы в тонких плёнках жидких кристаллов

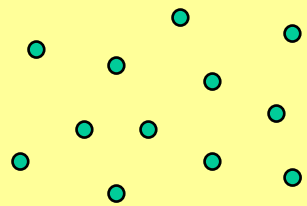
1) Что такое жидкие кристаллы (ЖК)
2) Типы жидких кристаллов
3) Хиральность. Хиральные фазы ЖК
4) Кристаллические жидкости, фрустрация, фотонные кристаллы
5) Внешнее поле. Эффект Фредерикса
6) Как сделать дисплей на (нематическом) ЖК. Другие возможности.
7) Структуры и переходы в ограниченной геометрии. Влияние поверхности.
8) Послойное утоньшение. Послойные переходы
9) Взаимодействие и самоорганизация частиц в ЖК

Почему образуется жидкий кристалл?

Кристалл



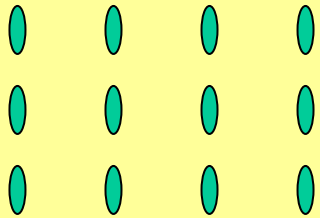
Жидкость



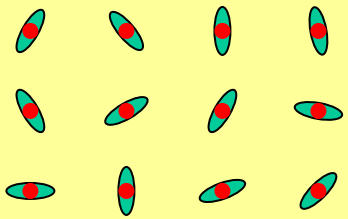
Кристалл, состоящий из атомов (точек)

3

Кристалл



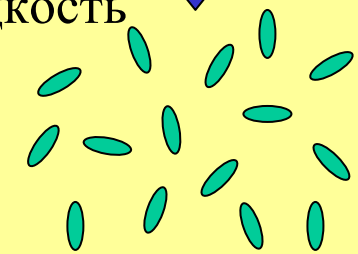
пластический (ротационный) кристалл



T_1

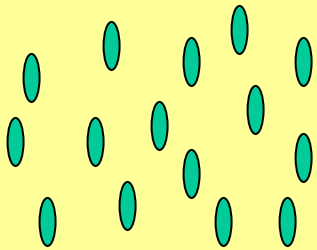
T_2

жидкость



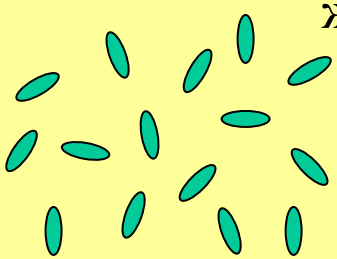
T_1

жидкий кристалл



T_2

жидкость



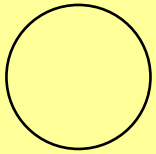
Кристалл образован анизотропными элементами

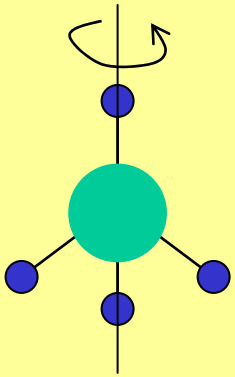
3+3=6

1.

Пластические кристаллы

Молекулы сферической формы



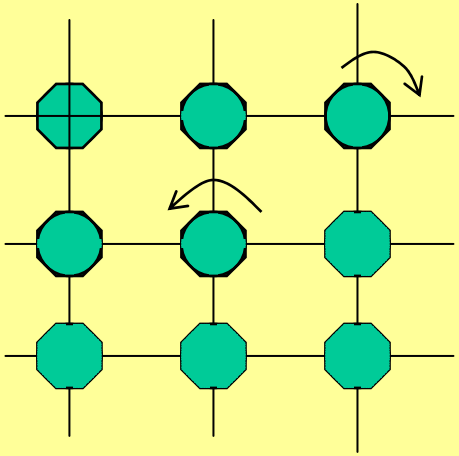


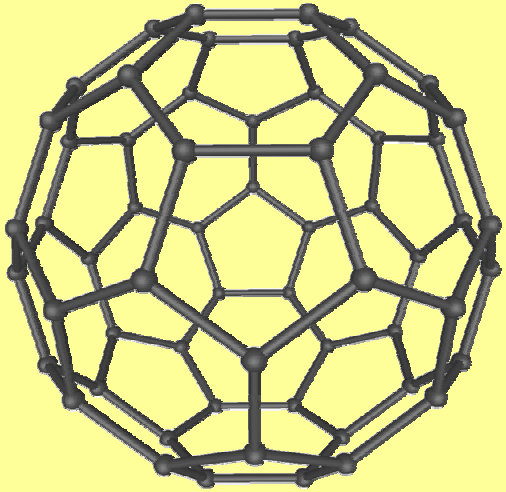
1

2

CH_4

(20.4K) пластический кристалл (90.6K) жидкость



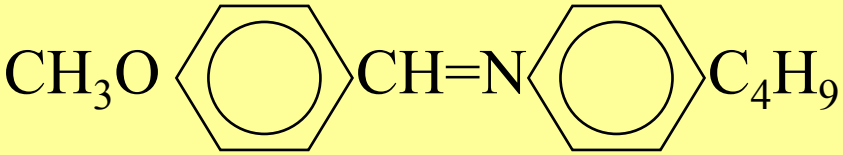


C_{60}

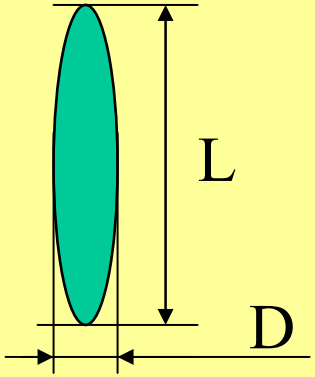
2.

Жидкие кристаллы

Вытянутые молекулы



N-(метоксибензилиден)-*n*-бутиланилин

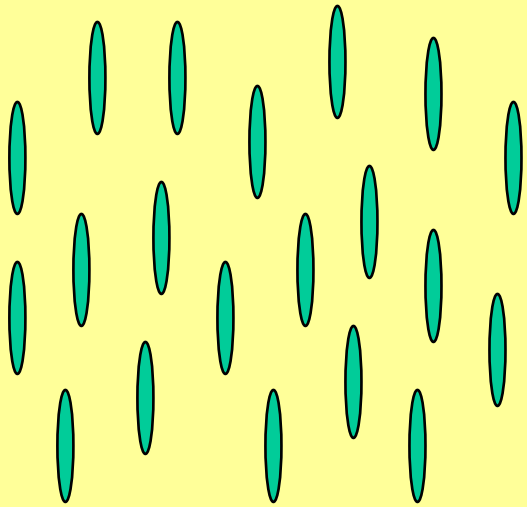


L ~ 2.5 нм

D ~ 0.5 нм

Типы жидких кристаллов

Нематический жидкий кристалл



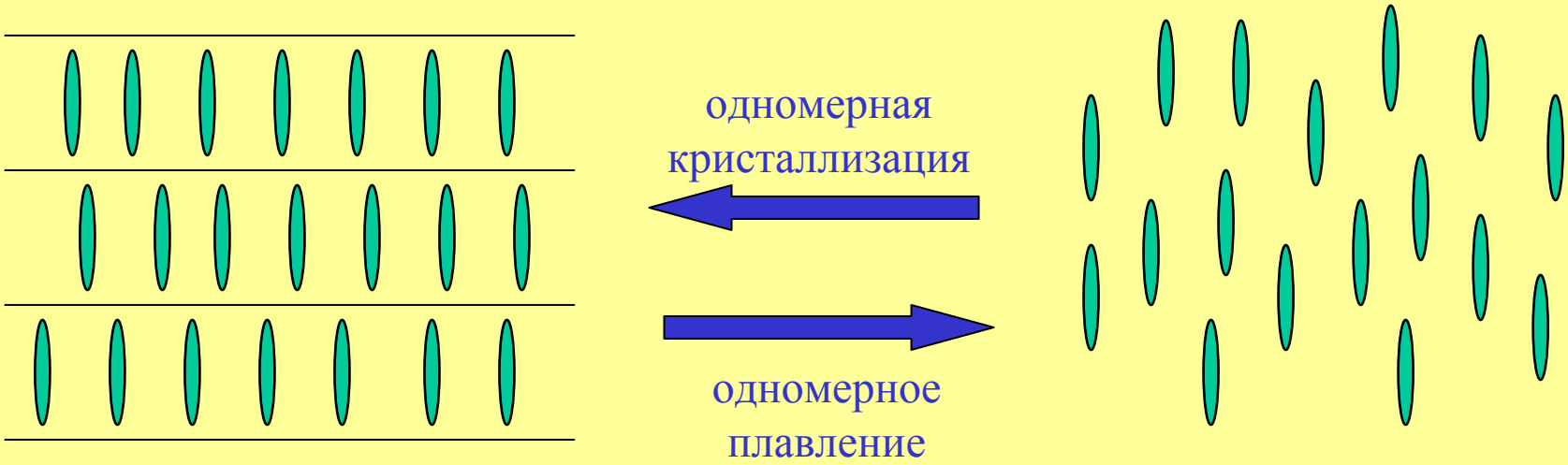
Ориентационное упорядочение молекул

трансляционное упорядочение отсутствует

Типы жидких кристаллов

Смектические жидкие кристаллы

1. Смектик *A*



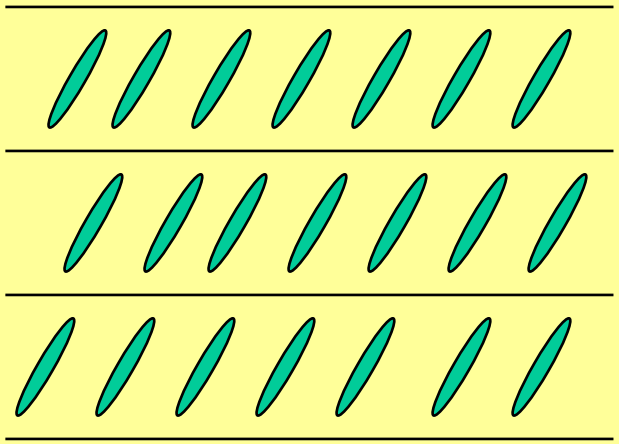
Одномерное трансляционное упорядочение (одномерный кристалл)

ориентационное упорядочение

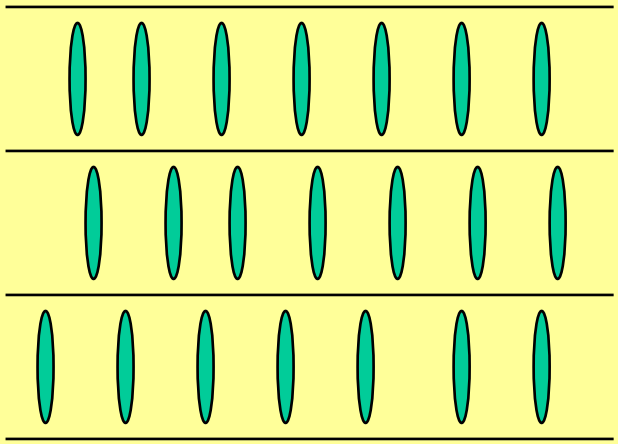
Типы жидких кристаллов

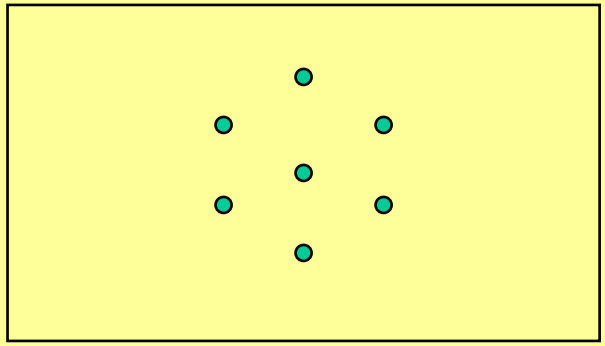
Смектические жидкие кристаллы

2. Смектик *C*



3. Смектик *B*

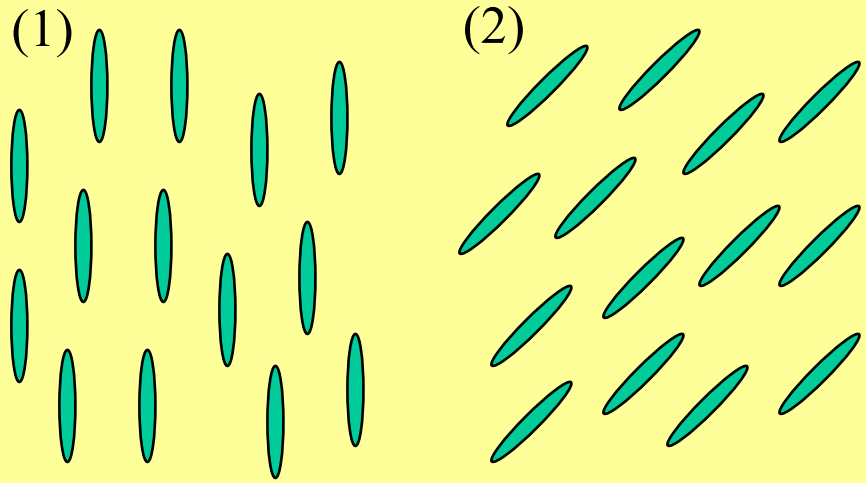


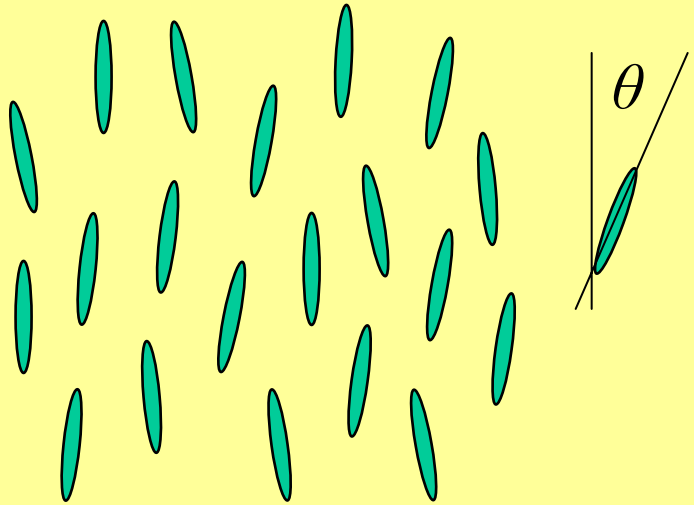


«вид сверху»

Типы жидких кристаллов

Нематический жидкий кристалл





Энергия не зависит от того, в какую сторону ориентирован нематик

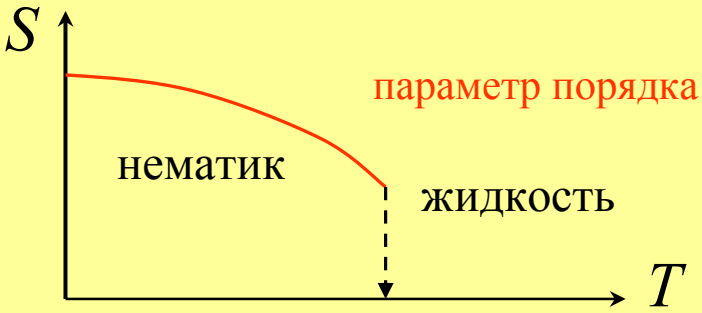
параметр ориентационного упорядочения

$$S = \frac{1}{2}\left(3\left\langle \cos^2\theta \right\rangle - 1\right) \qquad (1)$$

Усреднение по функции ориентационного упорядочения

$S = 0$ жидкость

$S = 1$ полное упорядочение



Голстоуновские моды

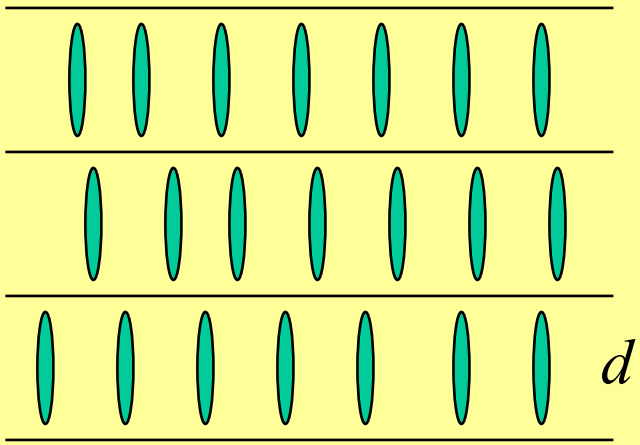
Причиной возникновения г.м. является непрерывное вырождение основного состояния

Энергия системы не зависит от ориентации г.м. может быть растространяющейся волной (упругие волны) и модой диффузионного типа, для которой ω также стремится к 0 при q=0

Типы жидких кристаллов

Смектические жидкие кристаллы

1. Смектик *A*



Одномерное трансляционное упорядочение (одномерный кристалл)

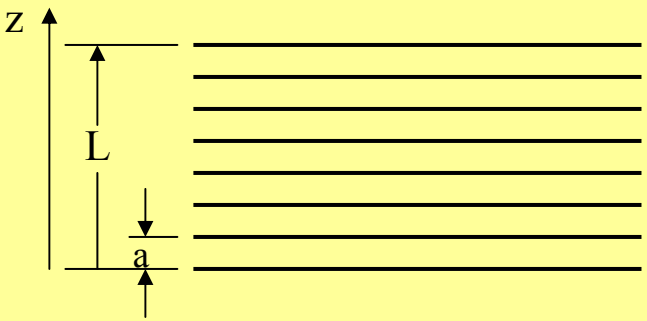
Параметр порядка

$$\rho(z) = \rho_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos\left(\frac{2\pi n}{d} z\right)$$

$$\rho(z) = \rho_0 + \rho_1 \cos\left(\frac{2\pi}{d} z\right)$$

Теорема Ландау-Паерлса

Landau-Peierls instability



***d*=1** $\langle u^2(r)\rangle \sim kT \ln L$

Смещение u(r) логарифмически расходится из-за флуктуаций (в длинноволновом пределе, длинноволновые фононные моды)

Для достаточно больших L флуктуации становятся порядка межслоевого расстояния (межатомного расстояния)

флуктуации разрушают дальний порядок

$\langle u^2(r)\rangle \sim a^2$ при $L \sim$ км

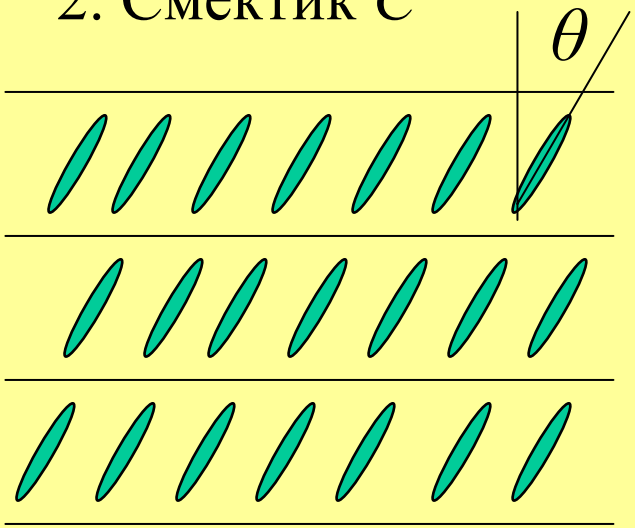
***d*=3** $\langle u^2(r)\rangle = const$

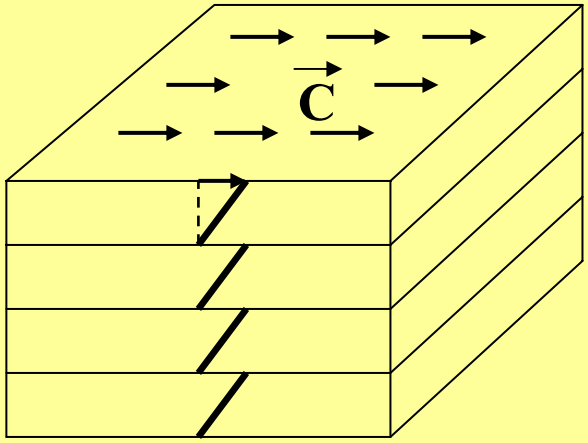
дальний порядок существует

Типы жидких кристаллов

Смектические жидкие кристаллы

2. Смектик *C*

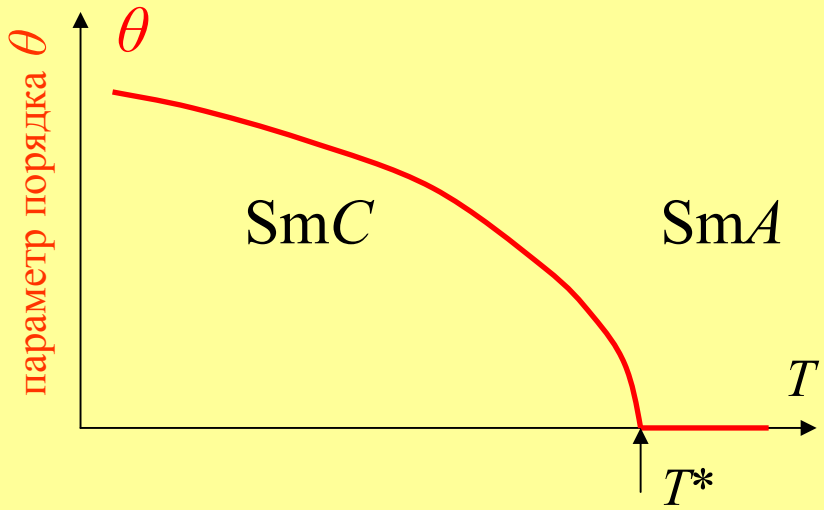




Параметр порядка

$$F = F_0 + a(T-T^*)\,\theta^2 + B\,\theta^4$$

$$\boxed{\theta = (a/2B)^{0.5}\,(T^*-T)^{0.5}}$$

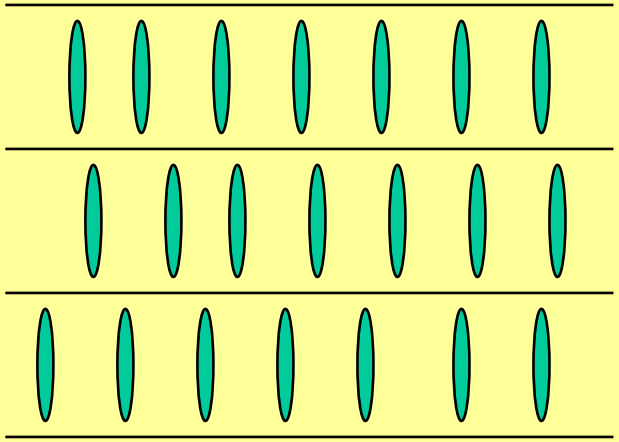


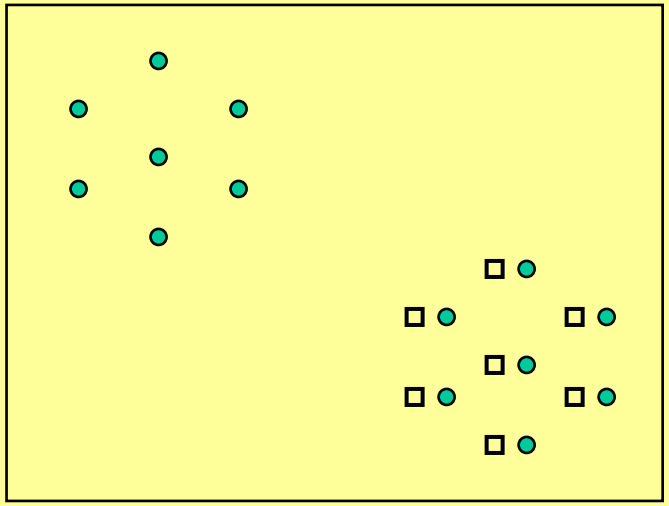
Топологические дефекты

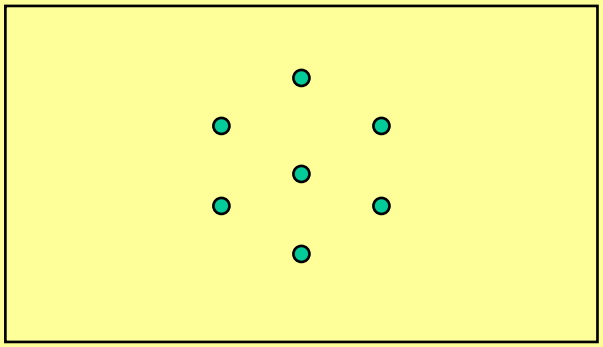
Типы жидких кристаллов

Смектические жидкие кристаллы

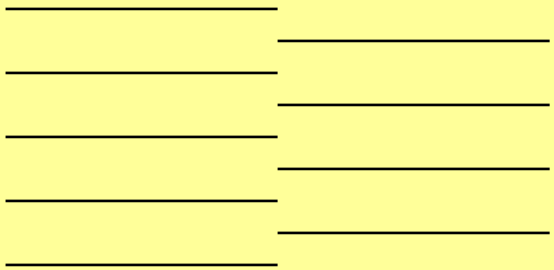
3. Смектик *B*



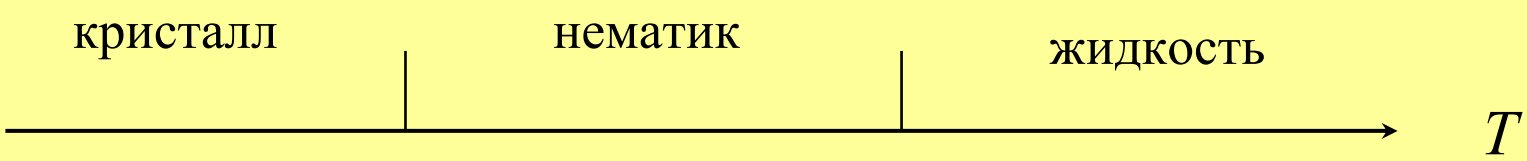


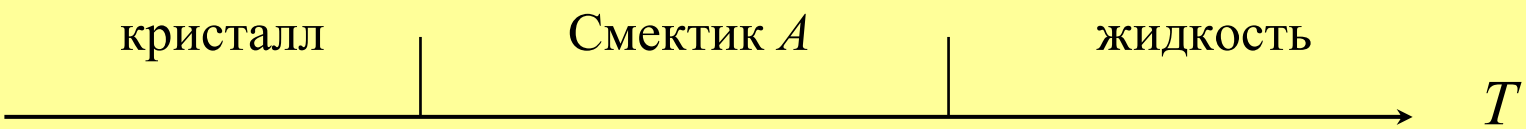


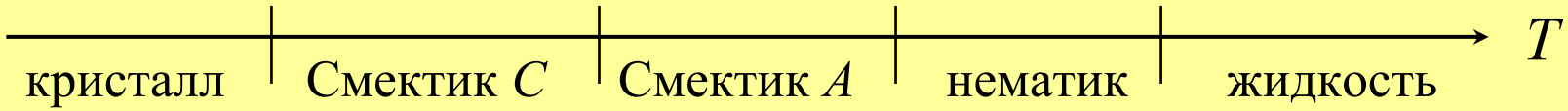
«Вид сверху»



Краевая дислокация в твёрдом теле

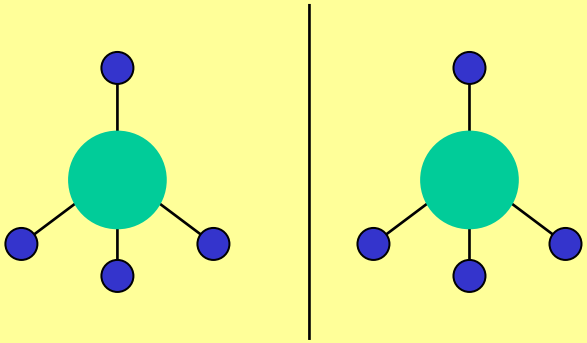

кристалл
нематик
жидкость
T


кристалл
Смектик A
жидкость
T


кристалл
Смектик C
Смектик A
нематик
жидкость
T

Хиральность

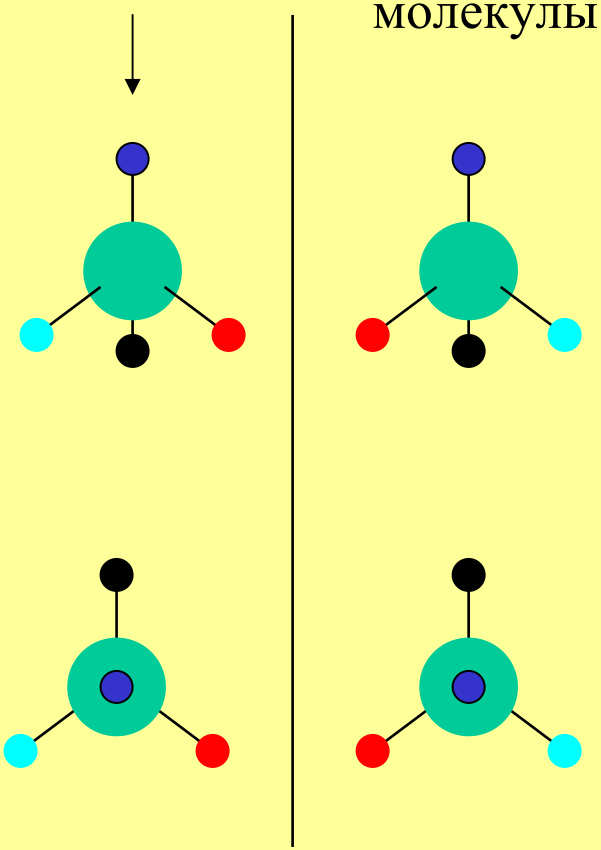
CH_4



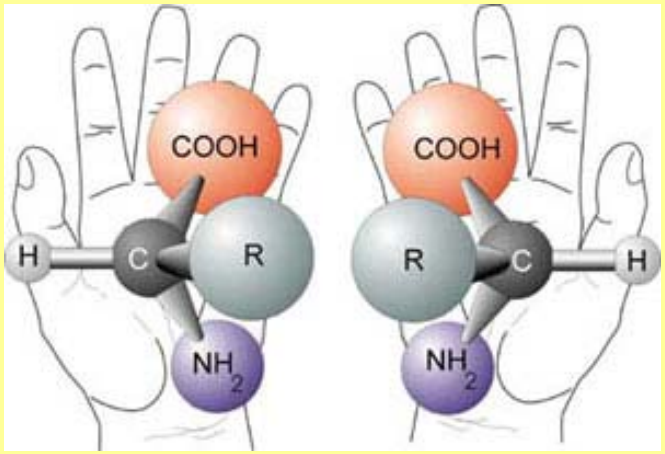
зеркало

молекула

зеркальное отражение молекулы



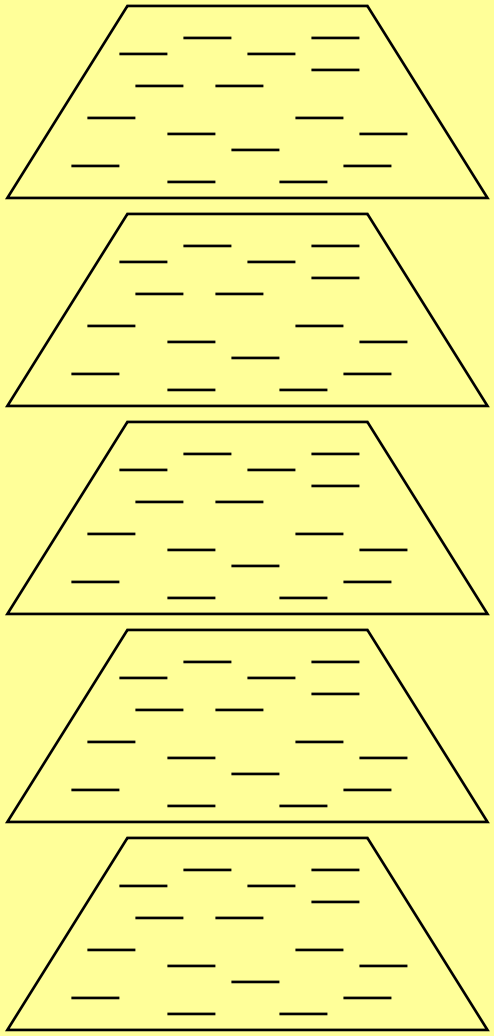
зеркало



χειροσ - рука

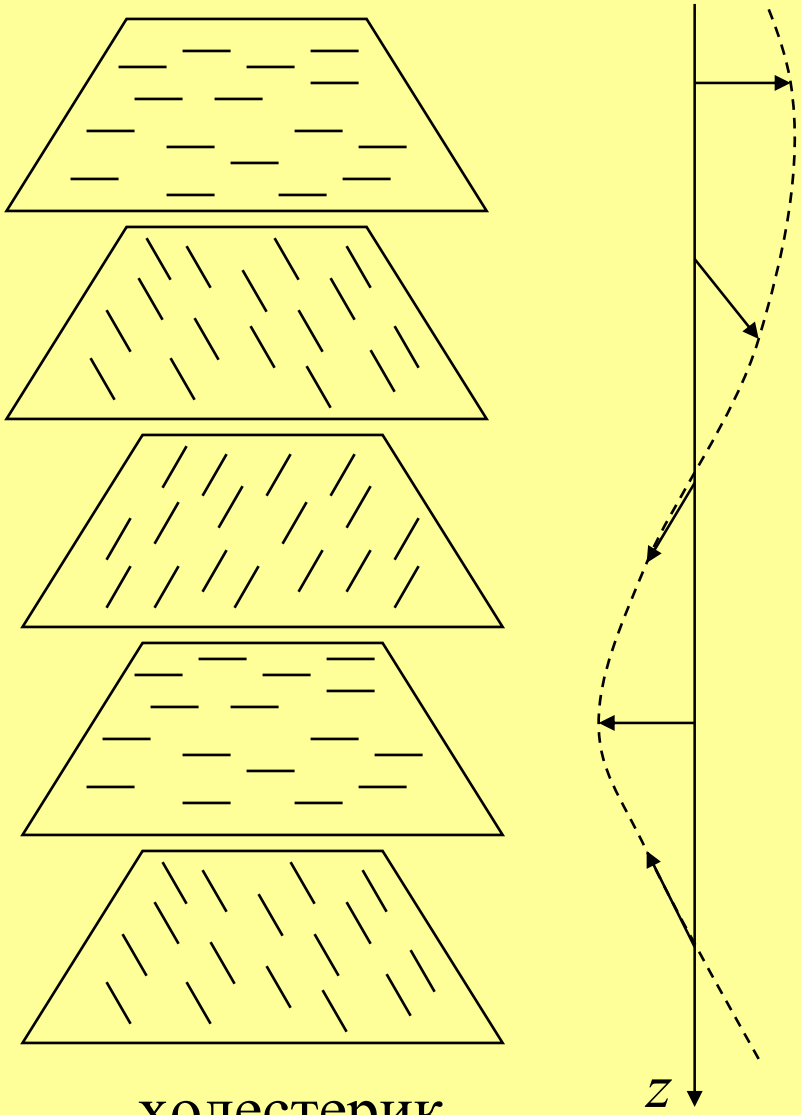
К чему приводит хиральность в жидких кристаллах

В нематике длинные оси молекул ориентированы в одном направлении



нематик

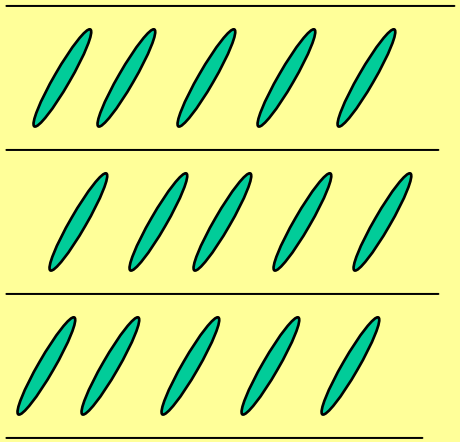
В хиральном нематике молекулы поворачиваются при движении в направлении, перпендикулярном оси z

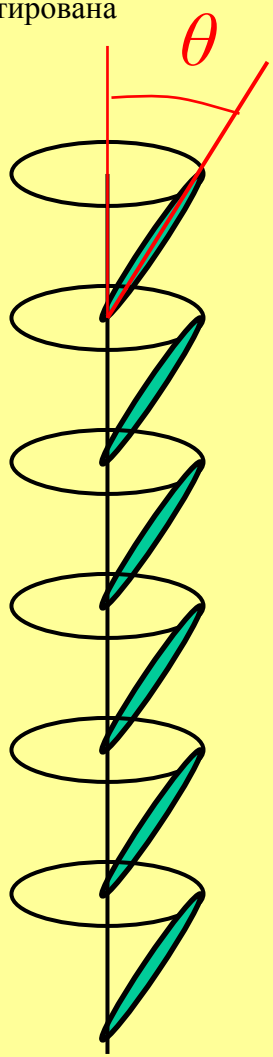


холестерик

SmC

В Sm*C* плоскость наклона молекул ориентирована одинаково

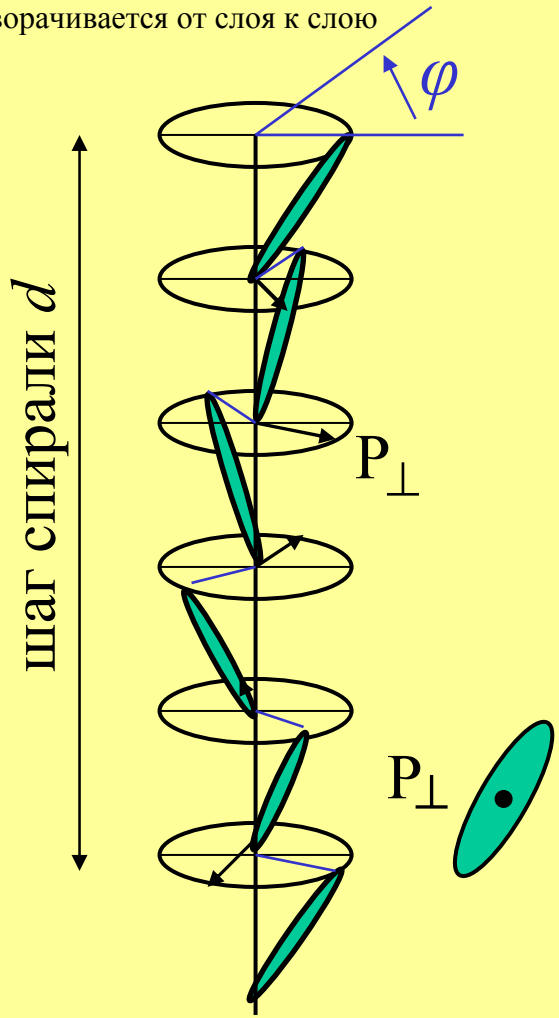


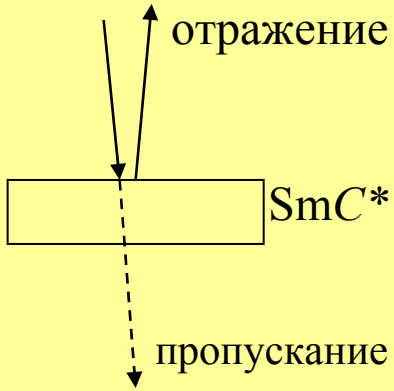


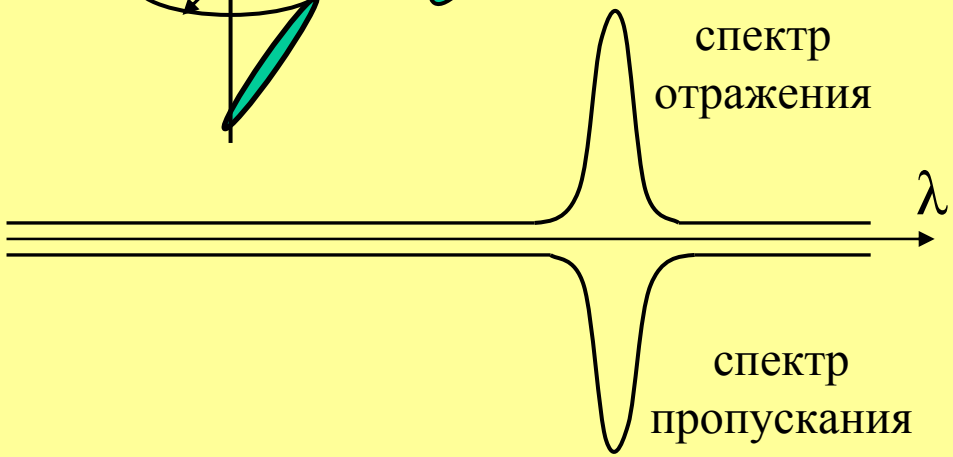
В Sm*C*, состоящем из хиральных молекул, плоскость наклона молекул поворачивается от слоя к слою

Хиральный смектик SmC*

$\lambda = 2nd$

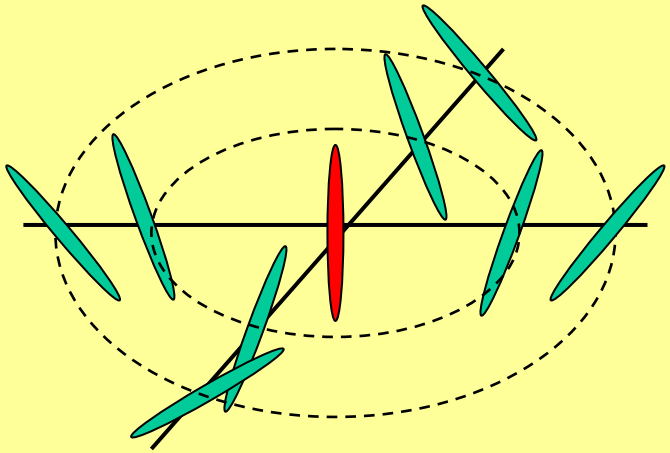




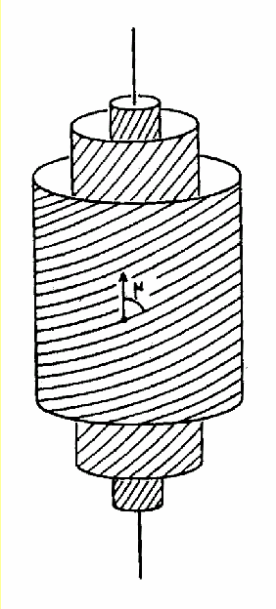


Кристаллические жидкости (голубые фазы)
Фрустрация. Фотонные кристаллы

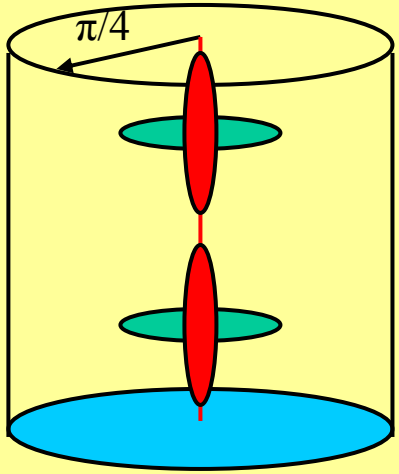
«One of the great lessons of condensed matter physics is that nature is more fertile than the human imagination in devising ways for matter to organize inself
Blue phases are a wonderful example of this process» - D.C. Wright and N.D Mermin



двойная спираль



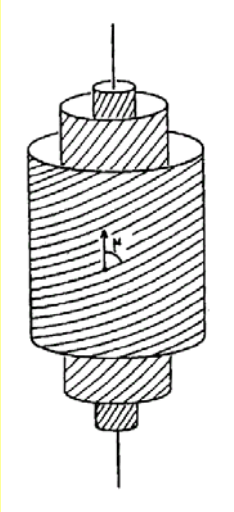
Двойная закрутка, вращение молекул в двух направлениях



Сиситема характеризуется геометрической фрустрацией
Структура, энергетически выгодная на малых расстояниях, перестаёт быть выгодной на больших расстояниях.

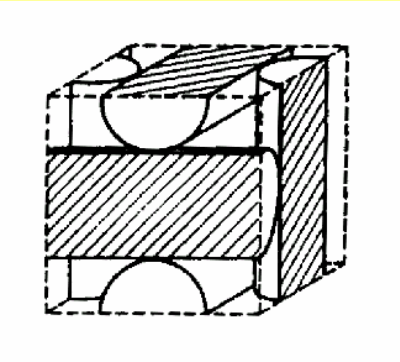
Кристаллические жидкости (голубые фазы)

двойная спираль



Двойная закрутка, вращение молекул в двух направлениях

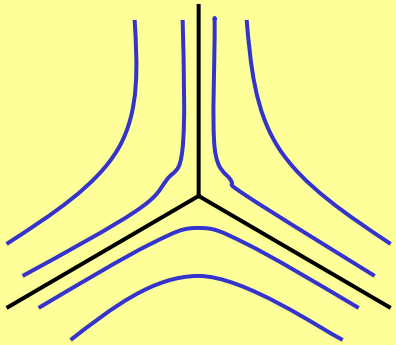
кубическая структура



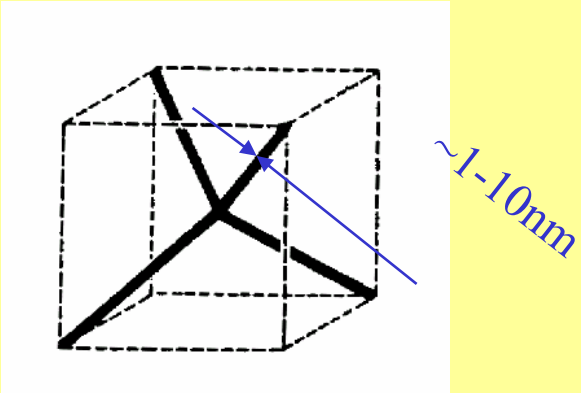
BPII

Топологический дефект

S=-1/2



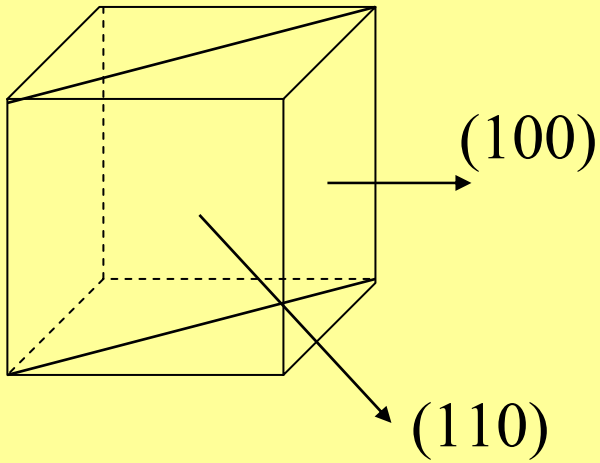
Образование системы дефектов



Структуры с упорядоченными топологическими дефектами

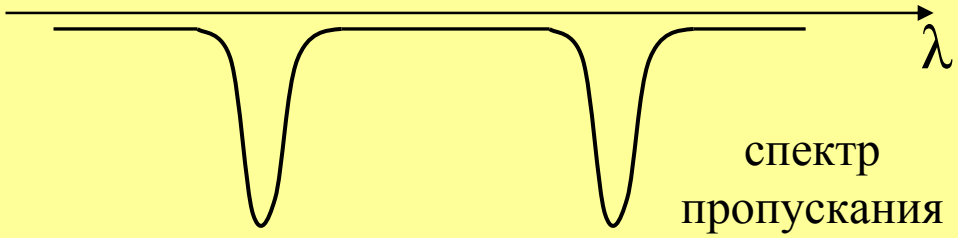
Line topological defects

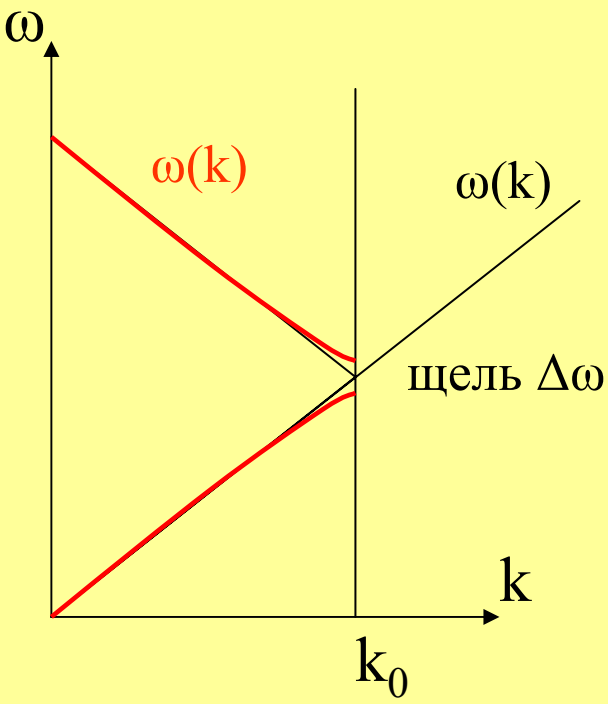
$d \sim \lambda$



10^7 молекул

Спектр пропускания состоит из нескольких линий





$V_{ph}=\omega/k$

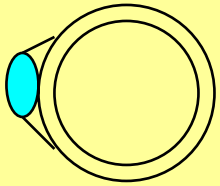
$V_g=d\omega/dk$

Групповая скорость света обращается в ноль на границе зоны

лазеры

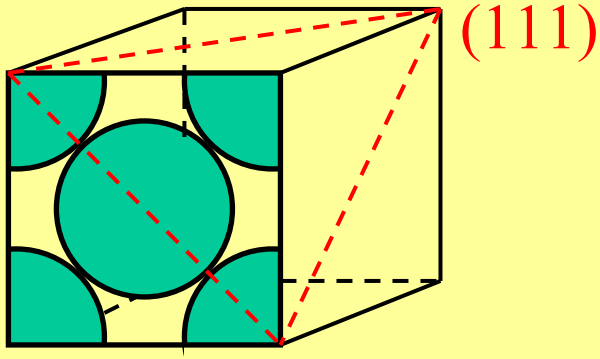
Распределённая обратная связь

Opal



Гранецентрированная кубическая (ГЦК)

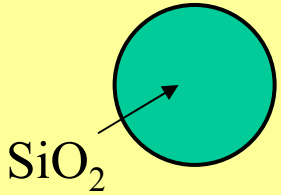
Период порядка длины волны света



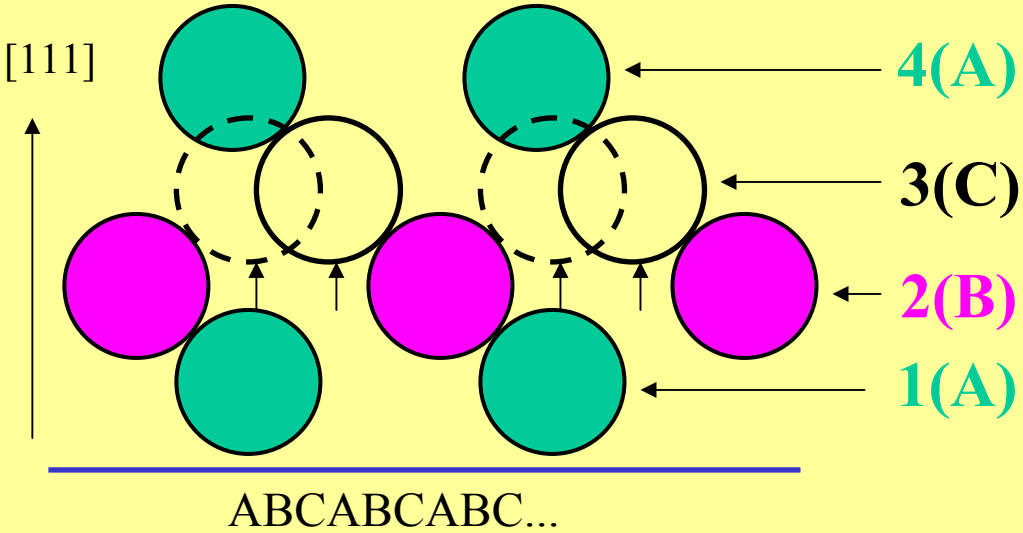
4 сферы
SiO_2

diameter

D ~ 0.1 – 1мкм

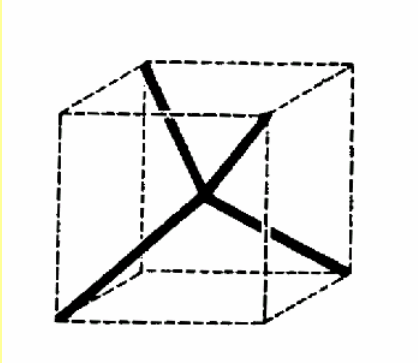


Рост происходит по направлению [111]

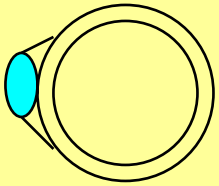


Фотонные кристаллы

жидкокристалические
фотонные кристаллы

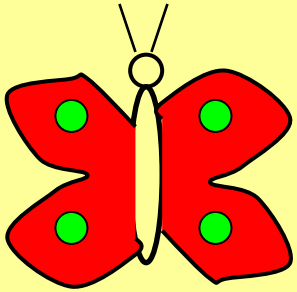


Opal



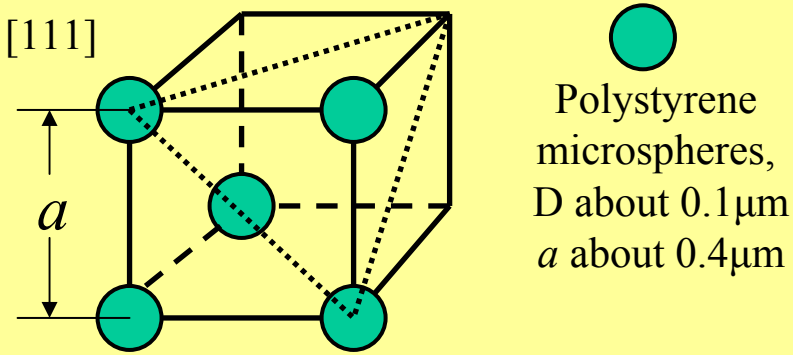
Кроме ВР и опала:

Бабочки



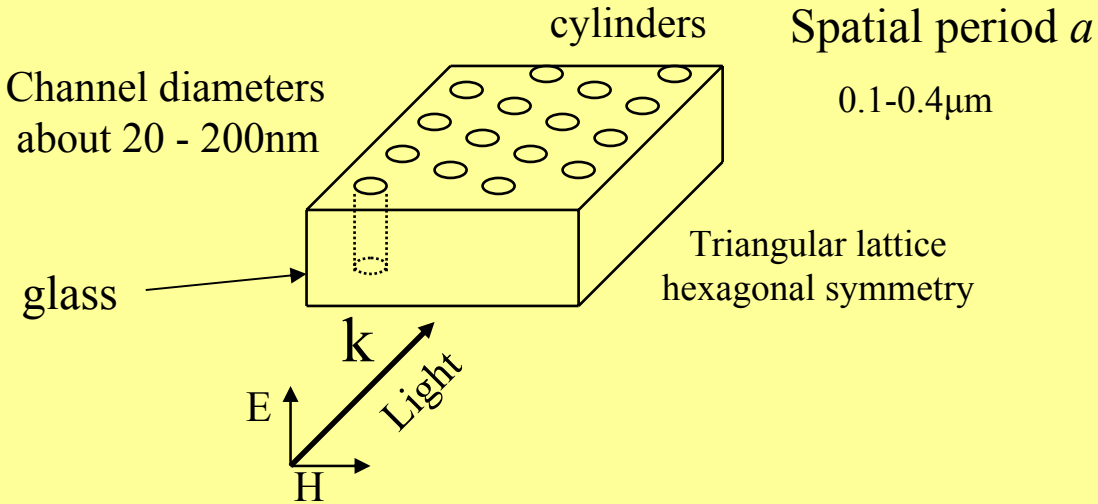
Colloidal crystals
(polystyrene microsheres)

Face-centered-cubic lattice (fcc)

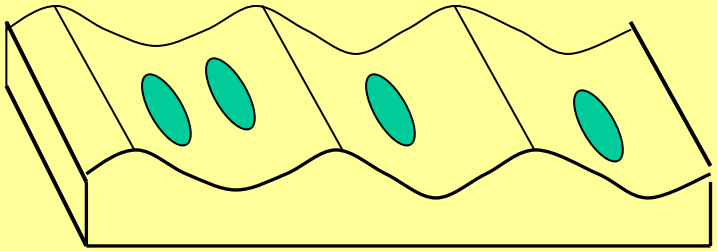


Repulsive Coulomb force,
attractive van der Waals force

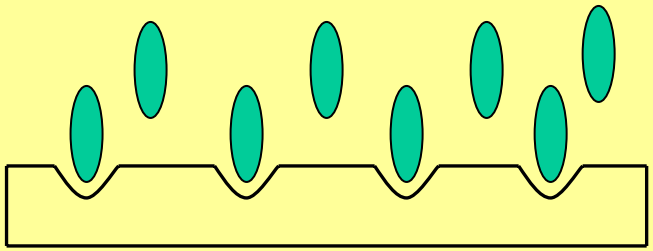
Nanochannel glasses



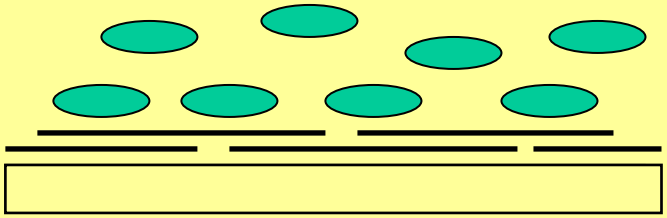
Ориентация жидкого кристалла на поверхности



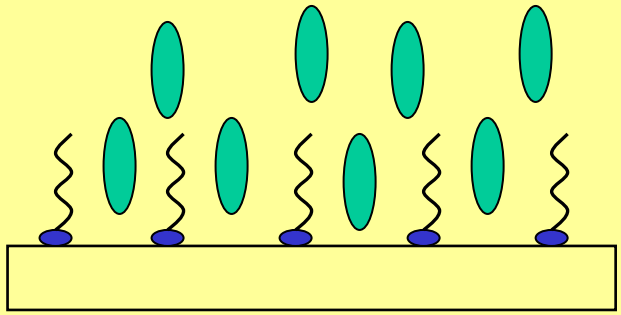
Бороздки



Ямки



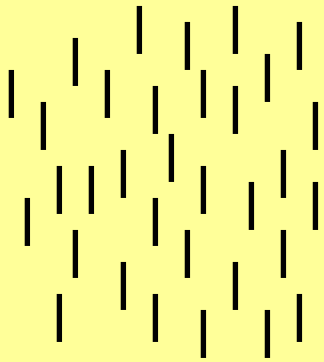
Полимерное покрытие

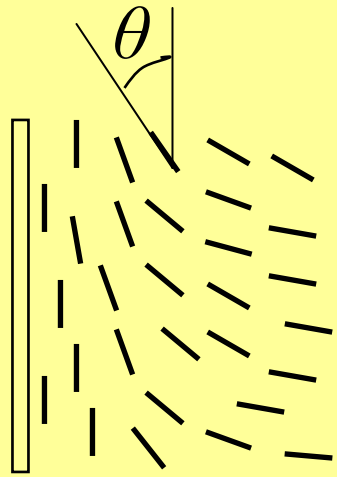


Поверхностно-активное вещество

Жидкие кристаллы во внешнем поле
Эффект Фредерикса

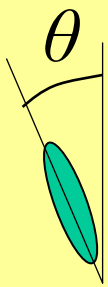
“упругость”





$$F_{el} = \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2$$

электрическое поле



E

E

$$F_1 = -\frac{\varepsilon_1}{4\pi} E^2$$

E

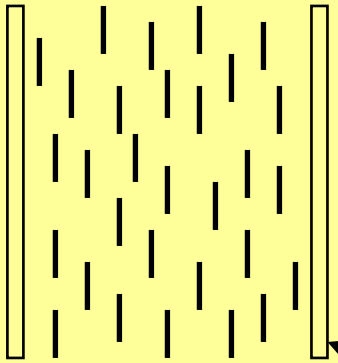
$$F_2 = -\frac{\varepsilon_2}{4\pi} E^2$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$F_f = -\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E^2 \sin^2\theta$$

E

$\varepsilon_1 > \varepsilon_2$



ε_1

ε_2

z

ячейка

полупрозрачные электроды

$$F = \frac{1}{2} \int_0^d \left[K \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 - \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E^2 \sin^2\theta \right] dz$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\Delta\varepsilon E^2}{4\pi K} \sin\theta \cos\theta = 0$$

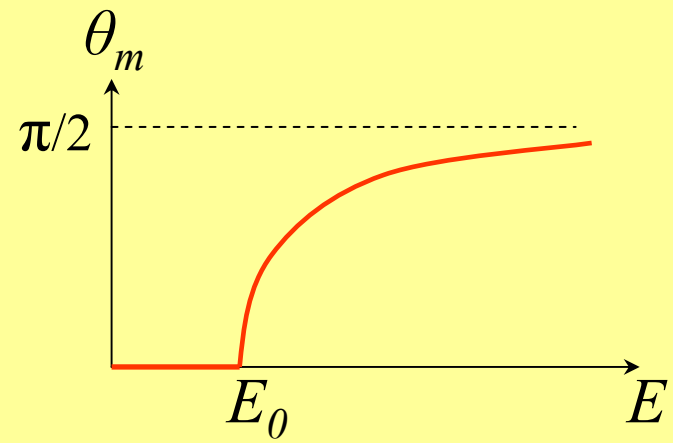
$$\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}+\frac{\Delta\varepsilon E^2}{4\pi K}\sin\theta\cos\theta=0 \quad \begin{cases} \theta\equiv 0 \\ \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2=\frac{\Delta\varepsilon E^2}{8\pi K}\cos 2\theta+c \end{cases}$$

$c=f(\theta_m)$

$$d/2=\int_0^{\theta_m}\left(c+\frac{\Delta\varepsilon E^2}{8\pi K}\cos 2\theta\right)^{-1/2}d\theta$$

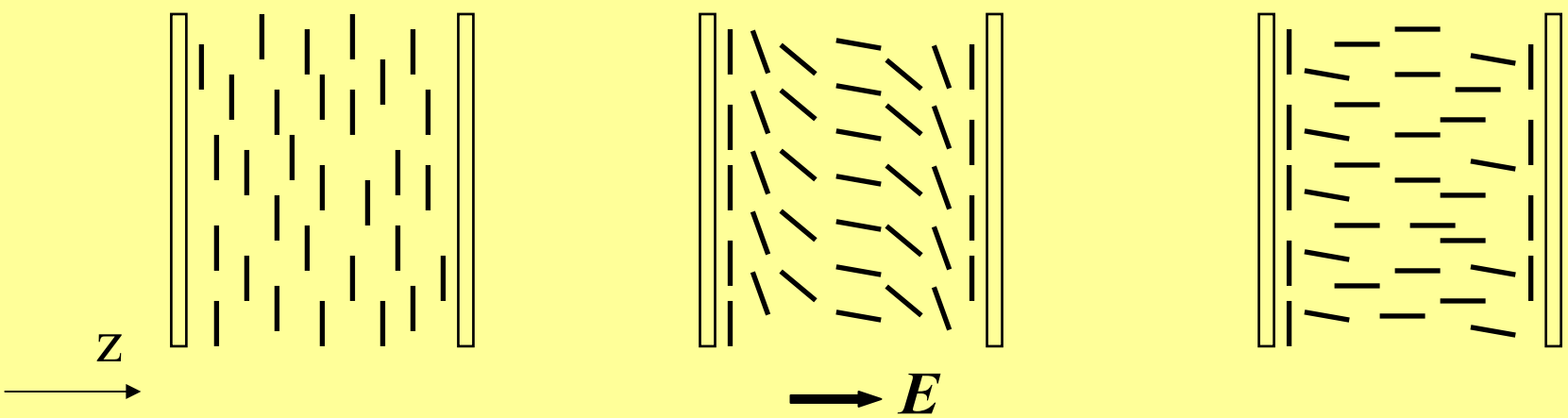
θ_m - угол наклона молекул в центре ячейки

$$\frac{Ed}{2}\sqrt{\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi K}}=\int_0^{\theta_m}\frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2\theta_m-\sin^2\theta}}\equiv F(\sin\theta_m)$$



$$E=\sqrt{\frac{4\pi K}{\Delta\varepsilon}}\frac{\pi}{d}\left(1+\frac{1}{4}\sin^2\theta_m+\ldots\right)$$

$$\boxed{E>E_0=\frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{4\pi K}{\Delta\varepsilon}}}$$



$$E > E_0 = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{4\pi K}{\Delta\varepsilon}}$$

$$U = E_0 d = \pi\sqrt{\frac{4\pi K}{\Delta\varepsilon}} = const$$

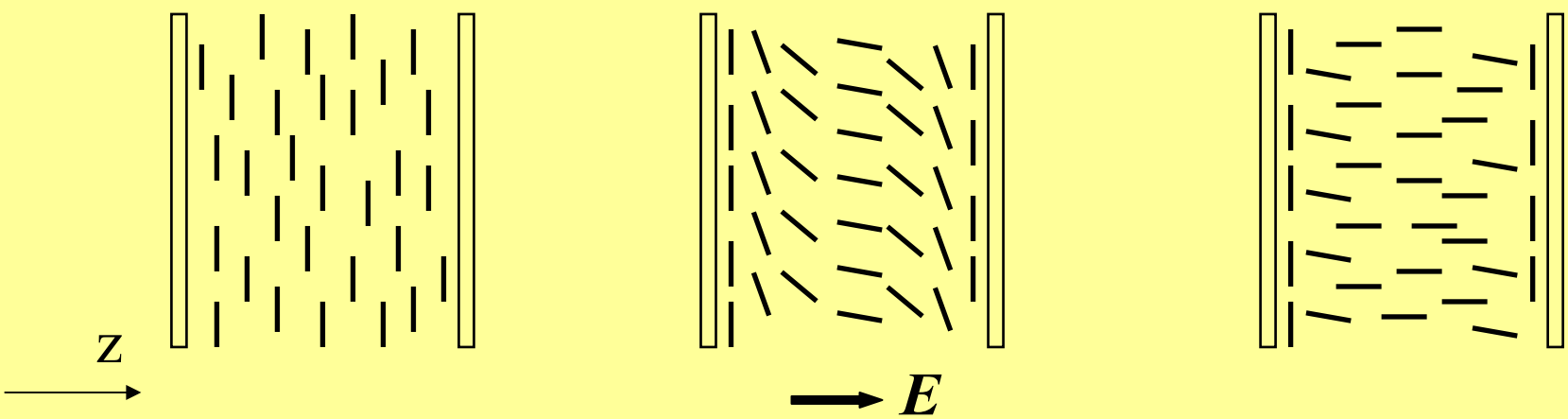
Пороговое напряжение переориентации
не зависит от толщины ячейки

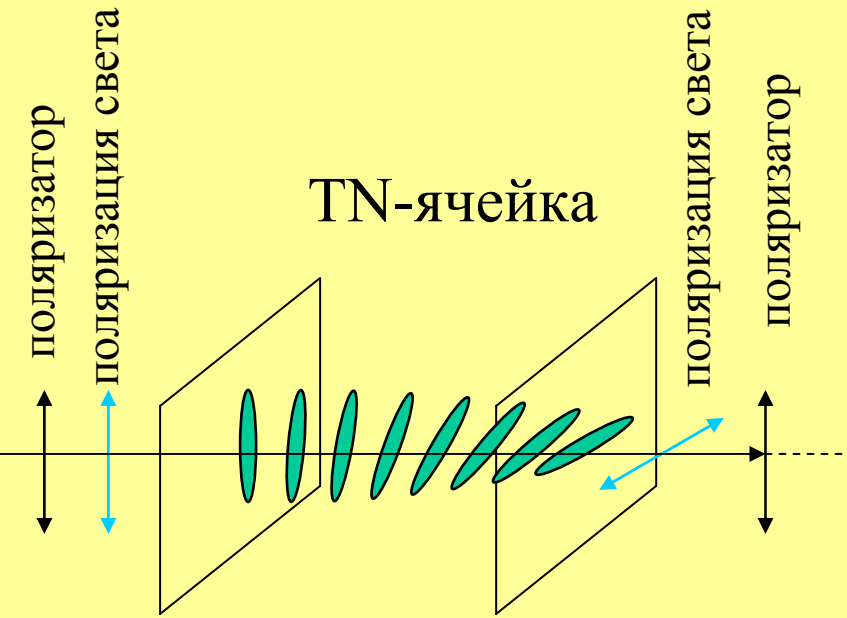
$\Delta\varepsilon \sim 1$

$K \sim 4*10^{-7}$ эрг/см

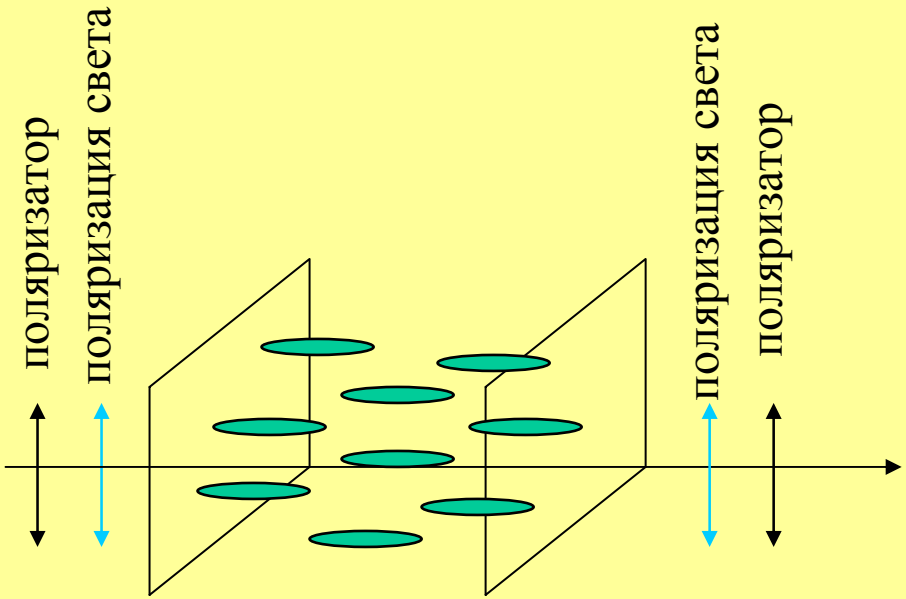
U ~ 2В

в.п. меньше

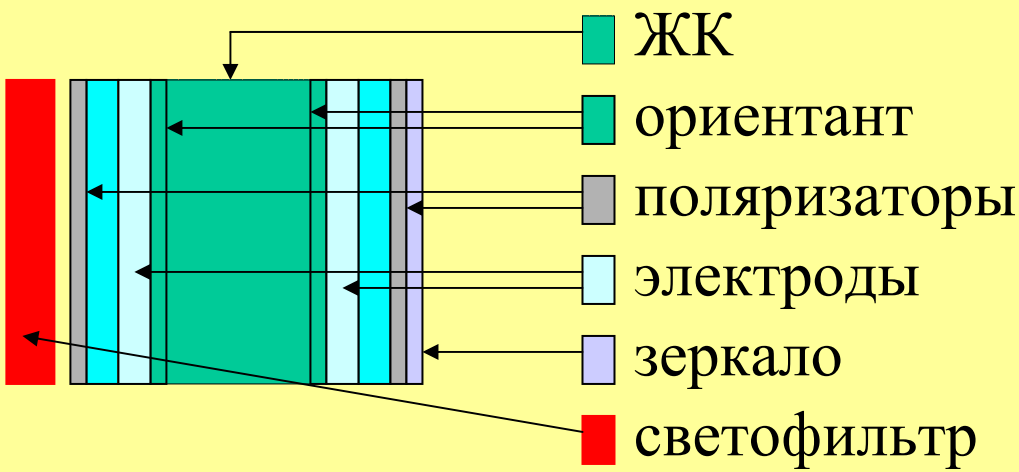




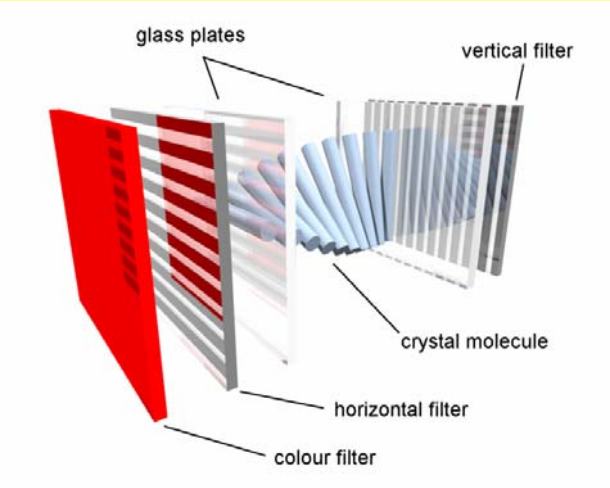
U=0



$U>U_0$

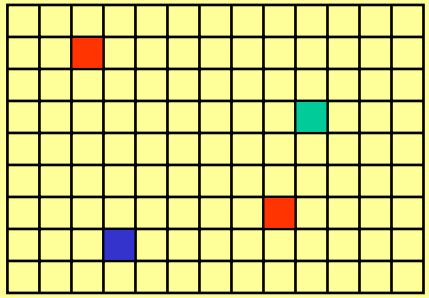


дисплей



Проблема: требуется много электродов

m×n

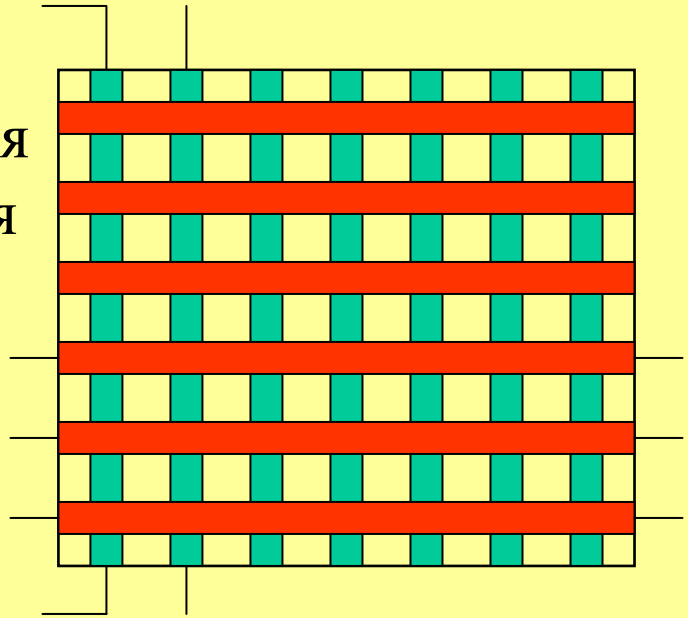


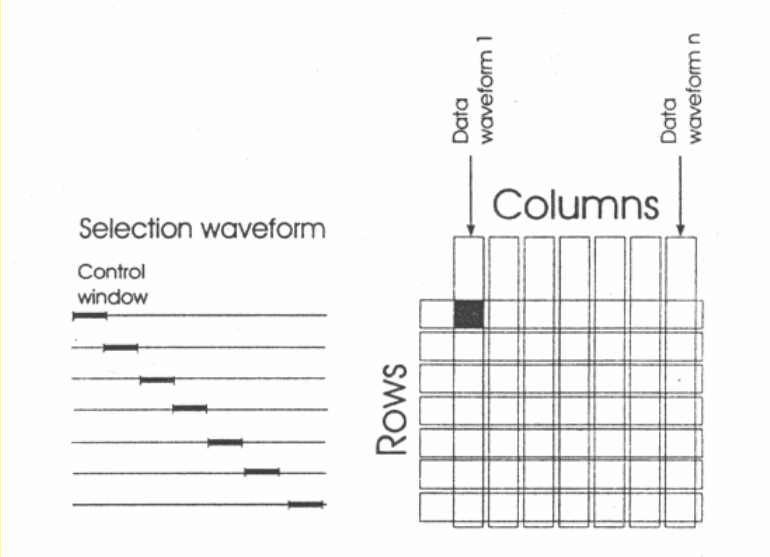
320×240=76800

Мультиплексирование

матричная адресация

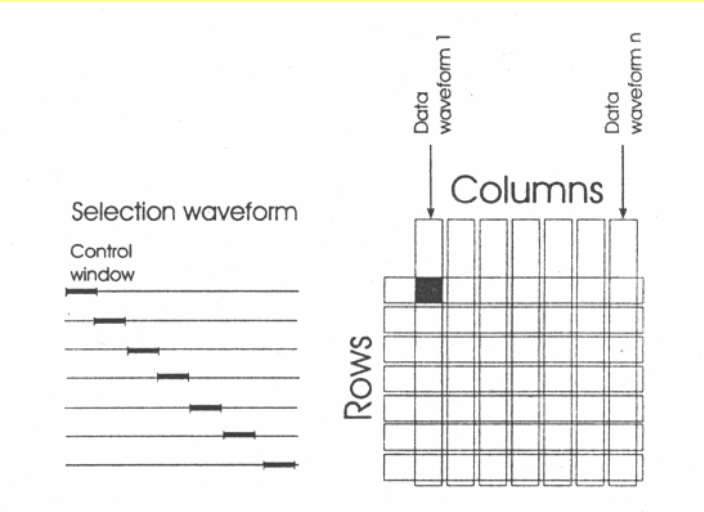
m+n

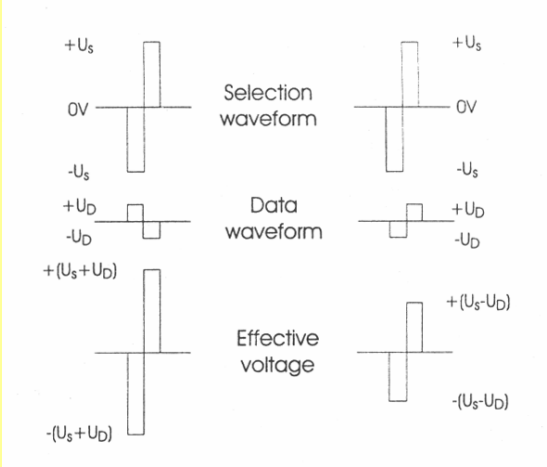




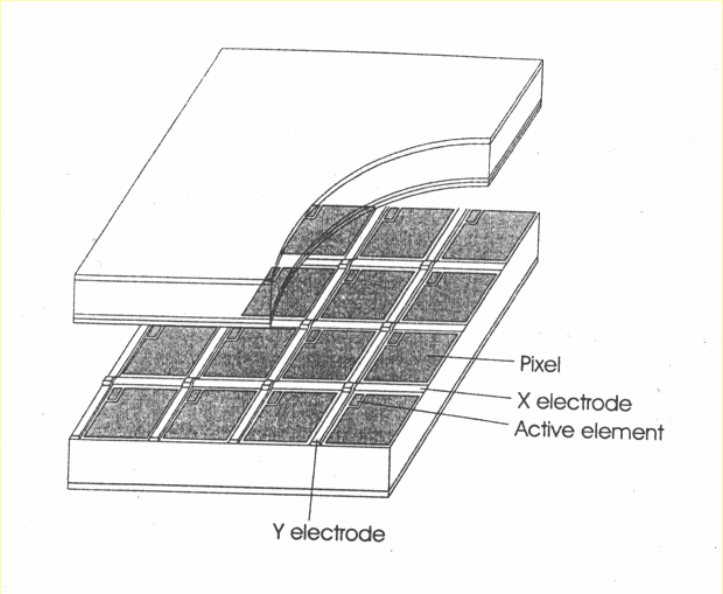
Пассивная матрица

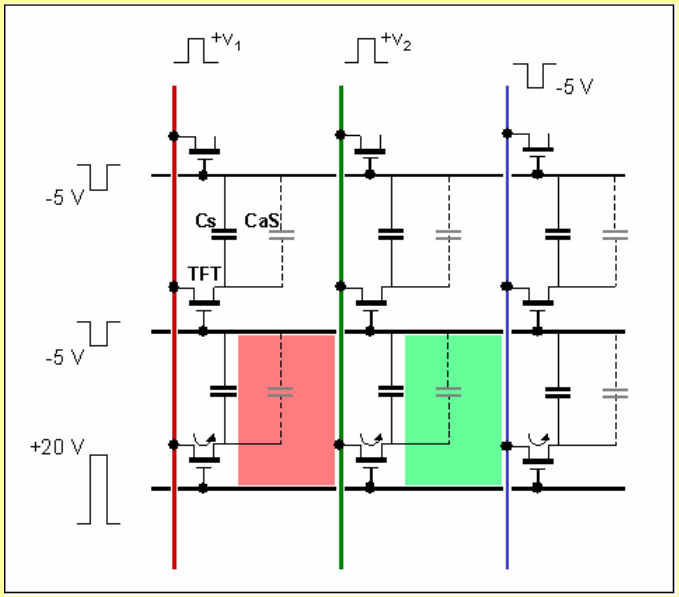
Пассивная матрица





Активная матрица (TFT)

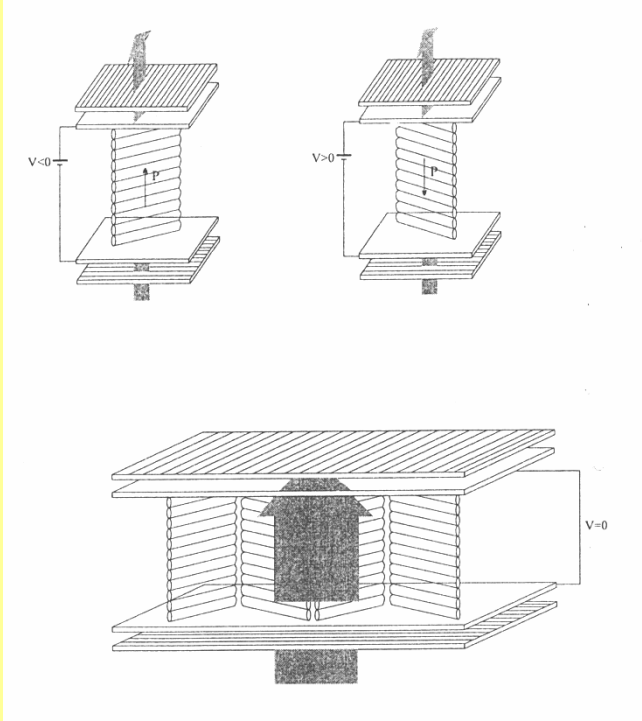




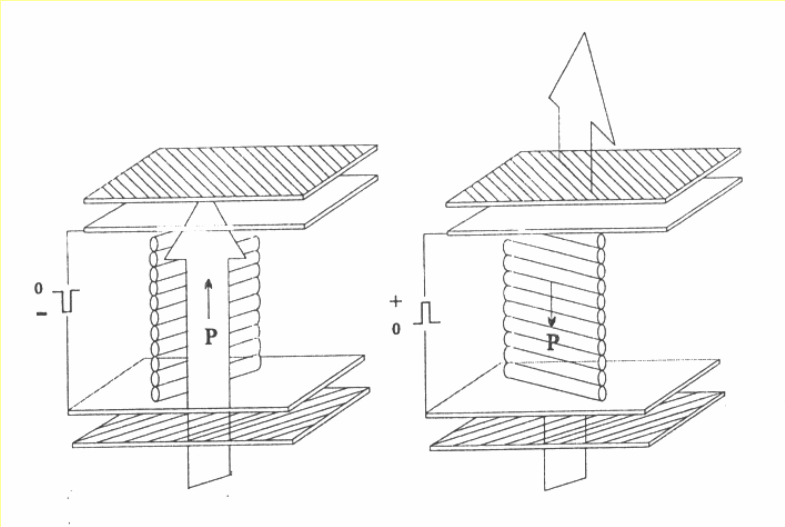
Другие возможности:
полярные жидкие кристаллы

Нематик: $F \propto \Delta\varepsilon E^2$

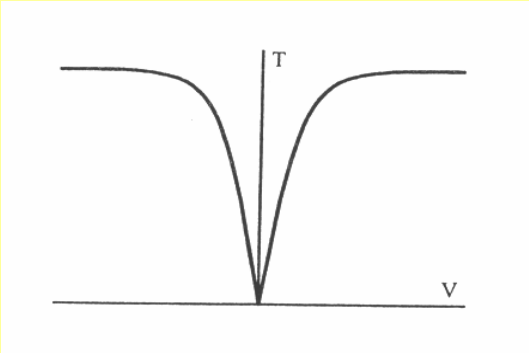
Сегнетоэлектрик: $F \propto \boldsymbol{PE}$



тристабильность



бистабильность

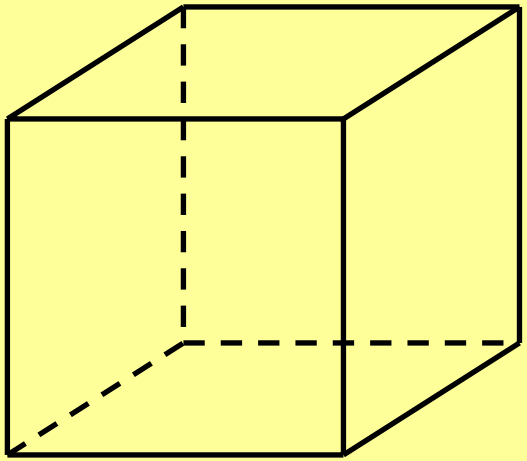


беспороговое переключение

Фазовые переходы в ограниченной геометрии

Structure, phase, phase transitions

Bulk sample (infinite system), $N \longrightarrow \infty$

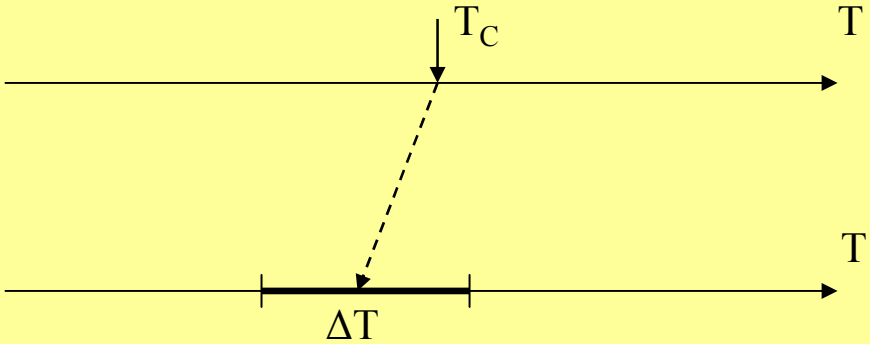


N_0

N=2

N=3

Bulk sample, $N \longrightarrow \infty$



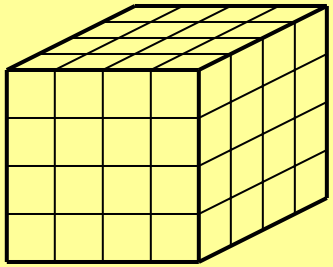
In the finite system N_0

Shift and temperature region depend on N_0

Трансформация структуры и фазовых переходов:

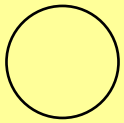
(1) N
(2) форма образца
(3) флуктуации
(4) влияние поверхности

(1) N

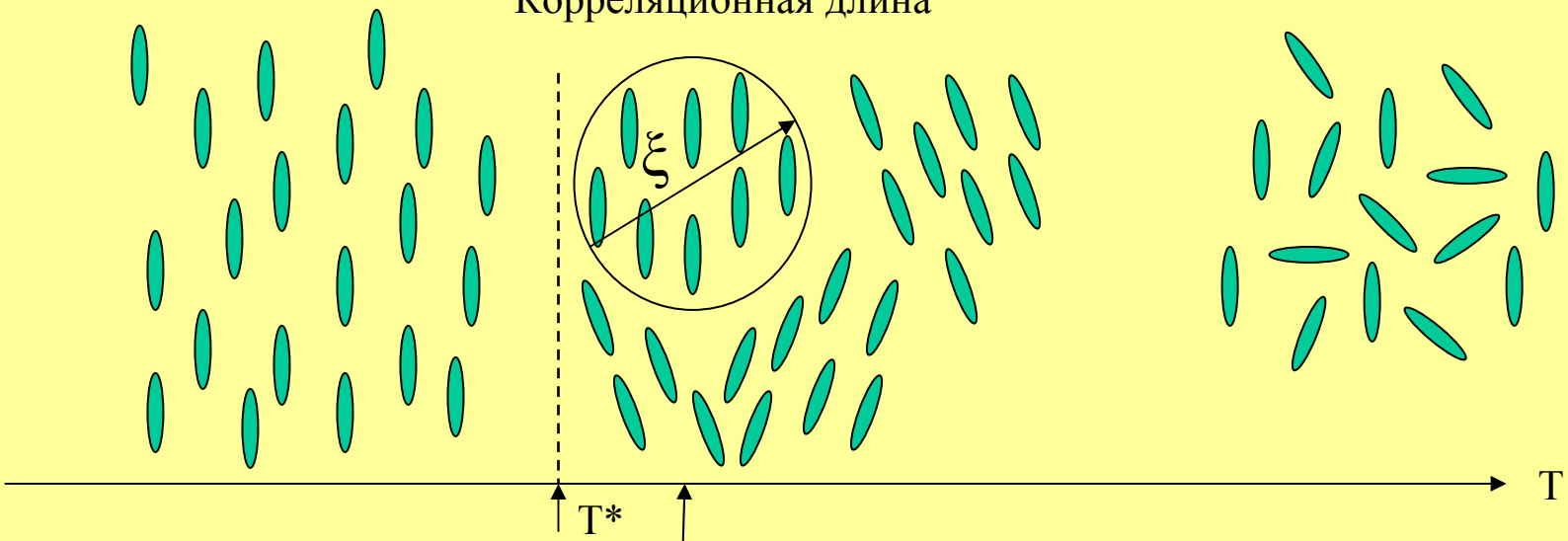


$N=4^3=64$	$N=5^3=125$	$N=10^3=1000$	Всего частиц
$N_S=56$	$N_S=98$	$N_S=488$	“поверхность”
$N_B=8$	$N_B=27$	$N_B=512$	“объём”

(2) форма образца



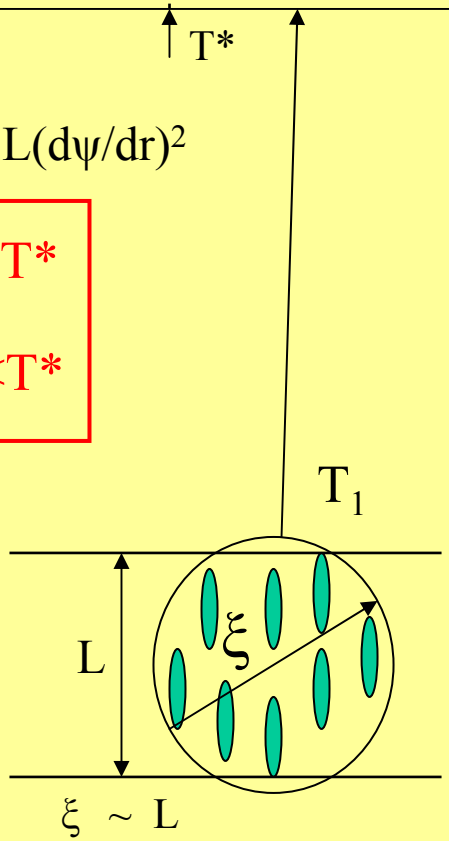
(3) Флуктуации

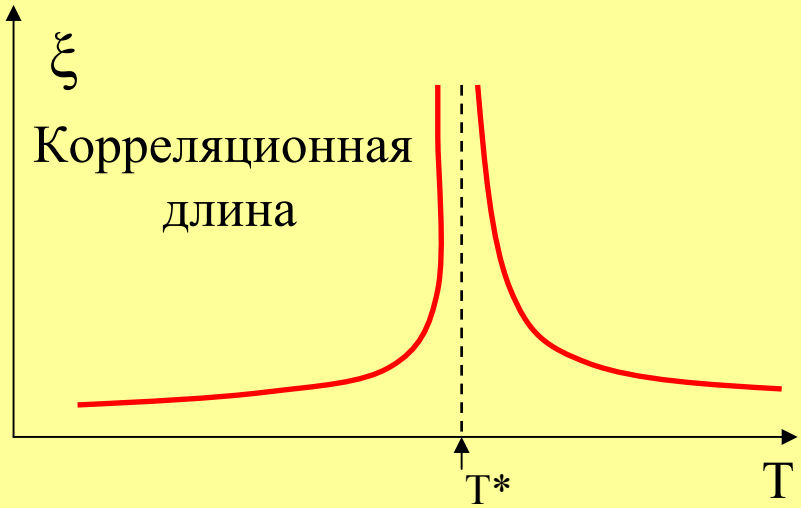


$$F = F_0 + a(T-T^*)\,\psi^2 + B\,\psi^4 + L(d\psi/dr)^2$$

$$\xi = (L/a)^{1/2}\,(T-T^*)^{-0.5} \quad T>T^*$$

$$\xi = (L/2a)^{1/2}\,(T^*-T)^{-0.5} \quad T<T^*$$

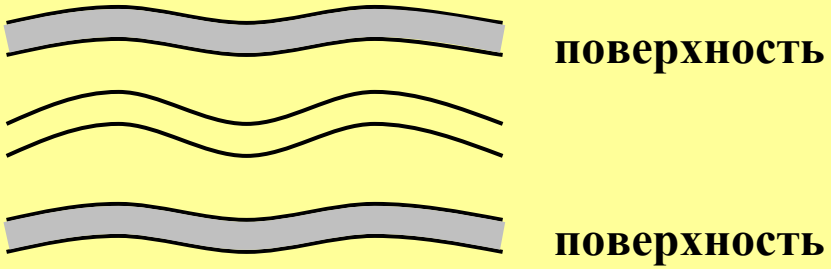


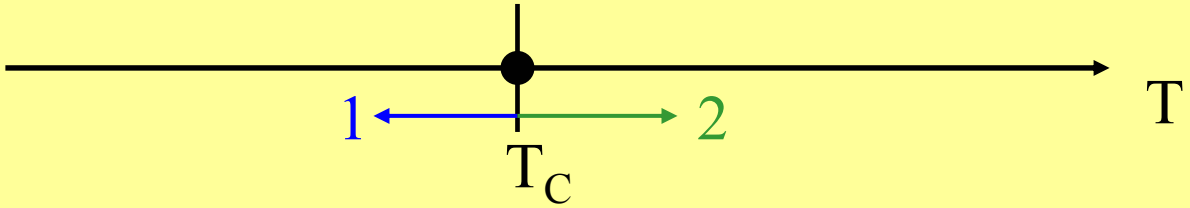


Эффекты, связанные с поверхностью

1. Нарушение симметрии у поверхности

2. Поверхность - физическая граница раздела между двумя средами

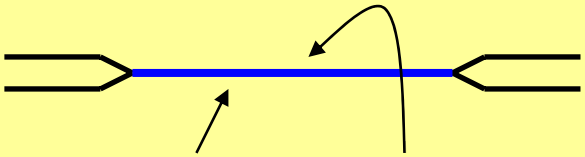




3. Взаимодействие поверхностей

Рассмотрим влияние ограниченной геометрии на примере тонких плёнок

Тонкие свободно подвешенные смектические плёнки

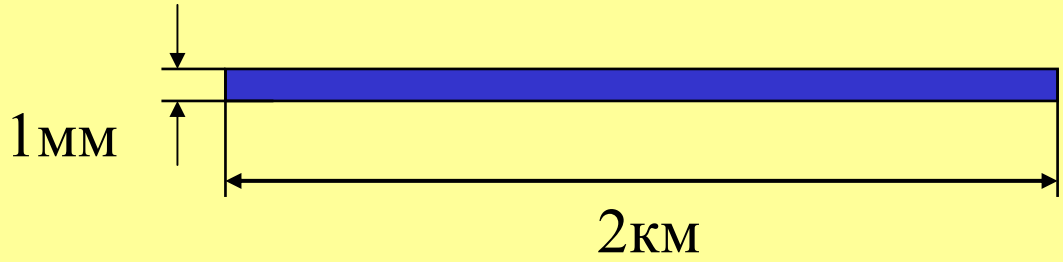


Две поверхности плёнки граничат с воздухом

Плёнки могут быть приготовлены толщиной

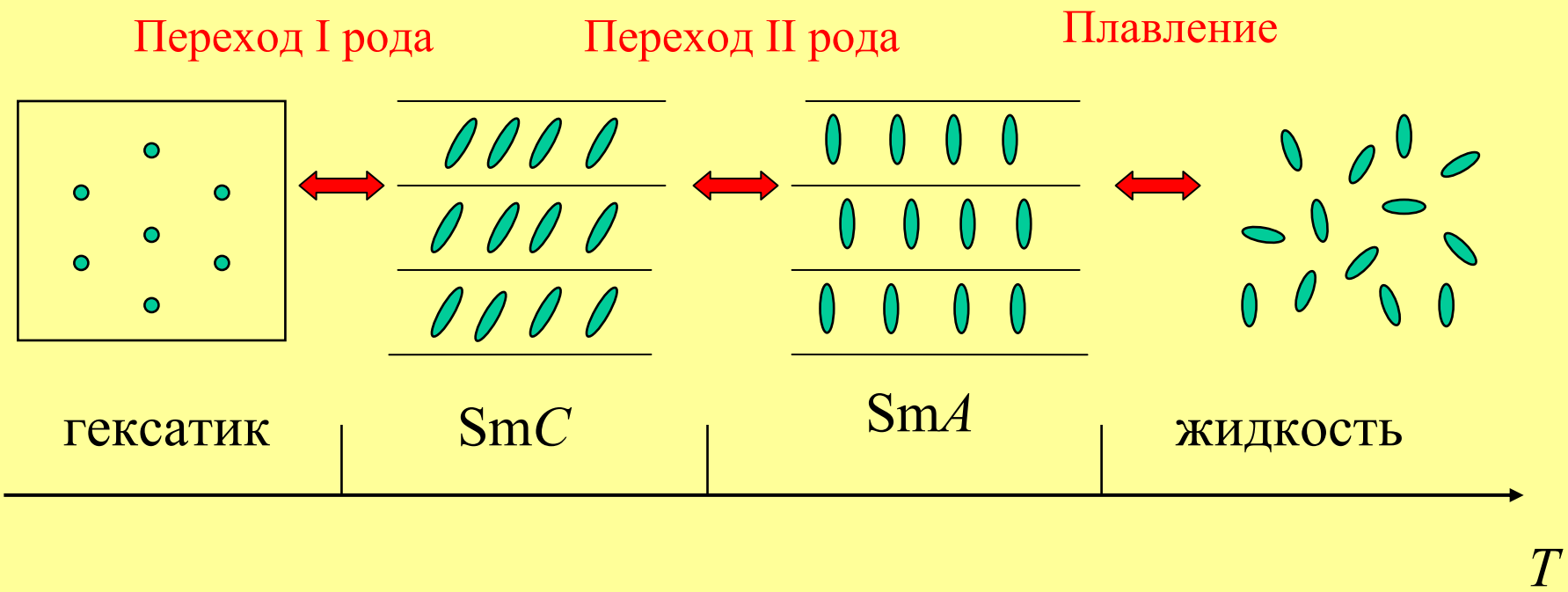
$2 - 10^3$

молекулярных слоёв



Примеры фазовых переходов в ограниченной геометрии

1. Плавление
2. Переход II рода
3. Переход I рода



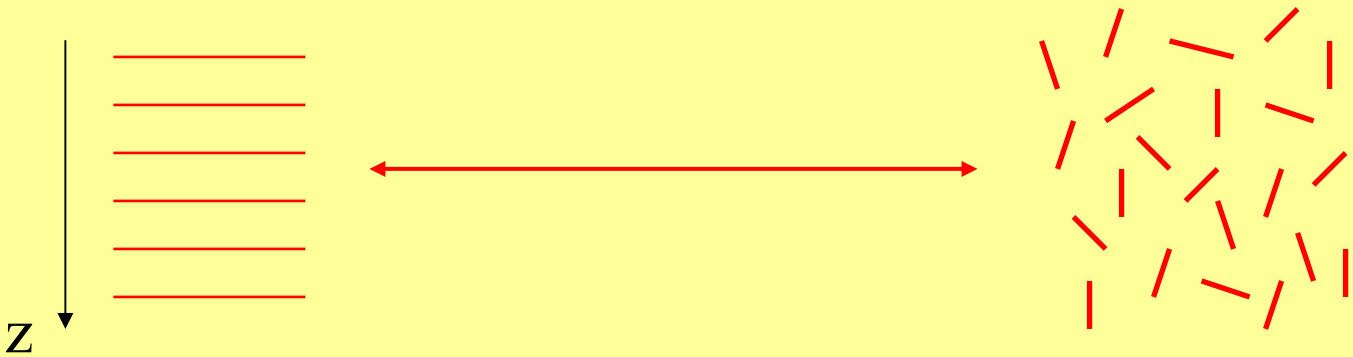
Фаза с трансляционным упорядочением (смектики)

Фаза без трансляционного упорядочения (жидкость)

Плавление

Sm*A*

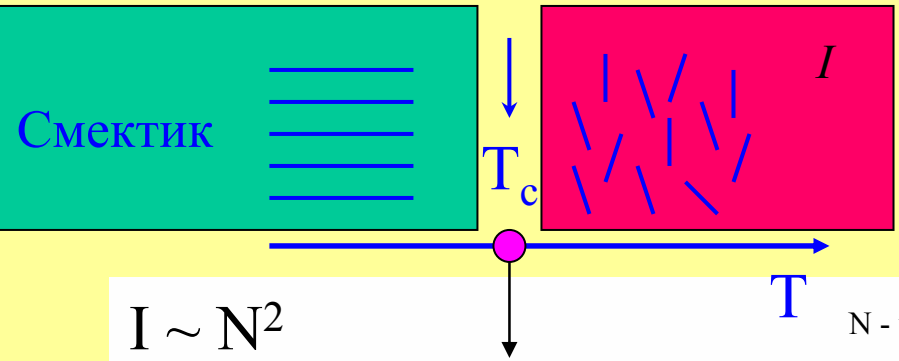
жидкость



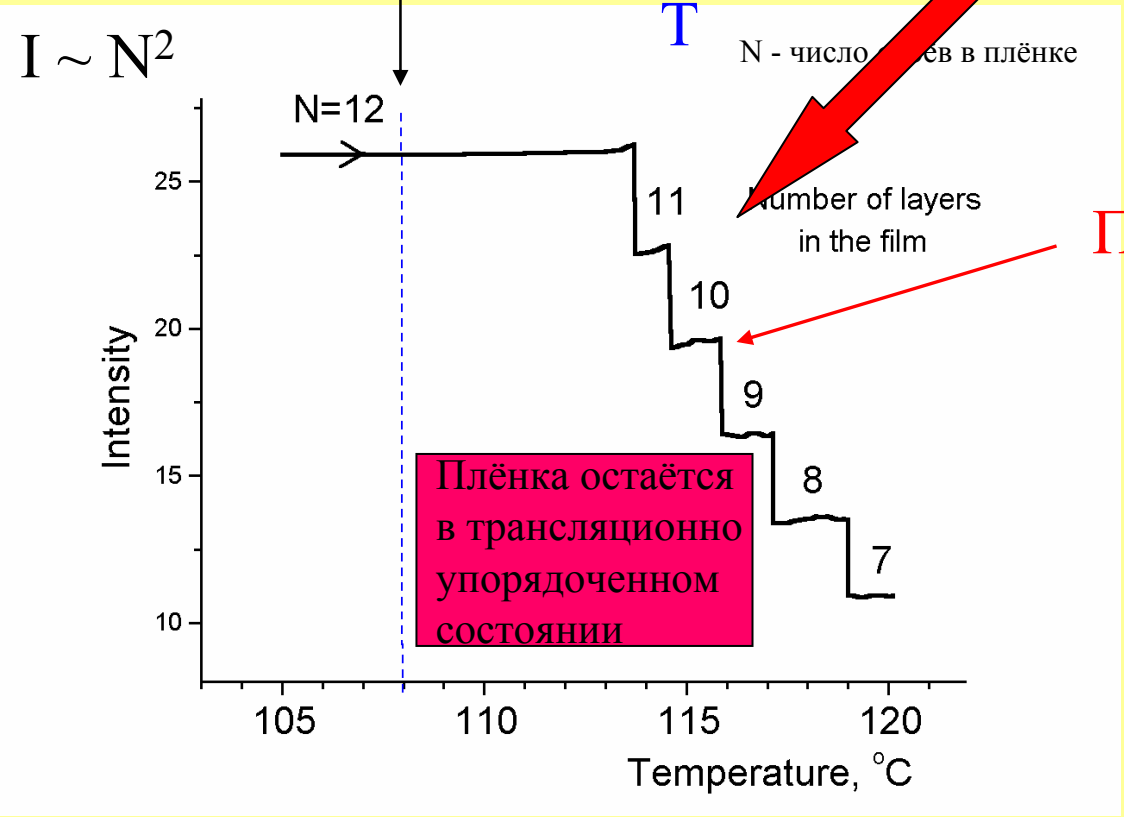
$\rho(z)=\rho_o[1+|\psi|\cos(q_s z-\varphi)]$

$|\psi|$ - параметр порядка описывает величину смектического упорядочения

Объёмный образец плавится при T_C

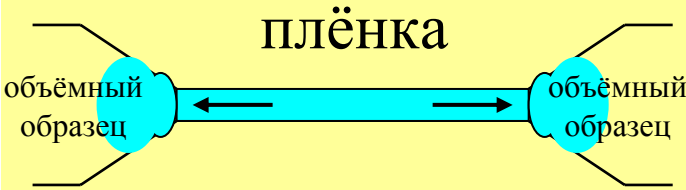


Тонкие плёнки не плавятся!



Тонкая плёнка:

Послойное утоньшение



вещество одного слоя уходит в мениск

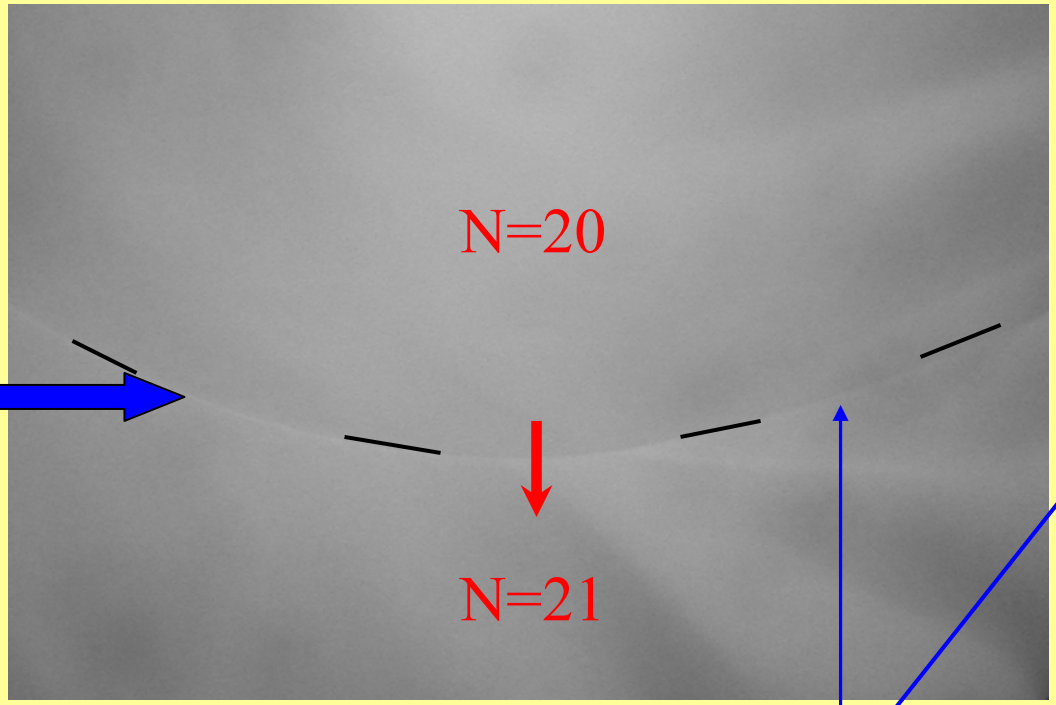
Плавление в плёнке заменяется серией дискретных переходов, при которых толщина плёнки уменьшается на один слой

Процесс утоньшения плёнки можно наблюдать

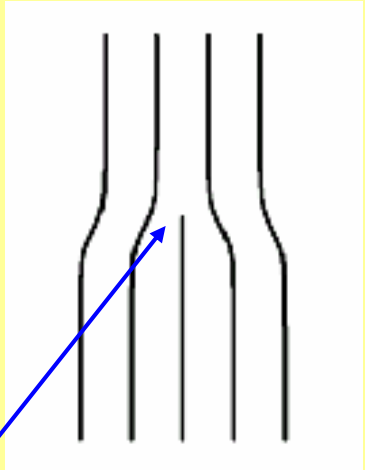
Плёнка после утоньшения (20 слоёв)

Фронт утоньшения

Плёнка толщиной 21 слой

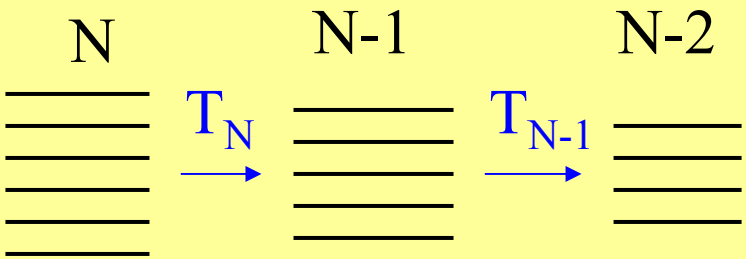


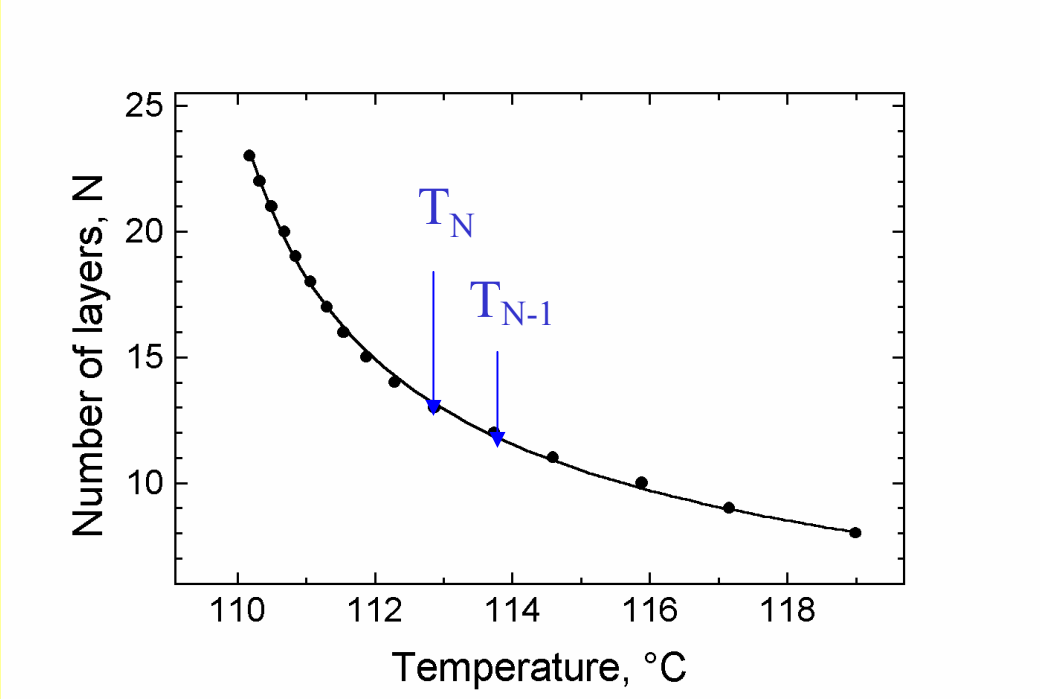
N=20

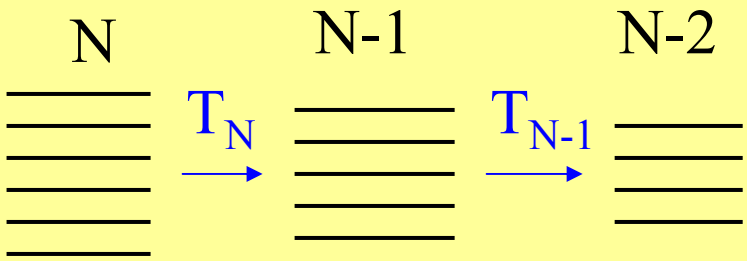


N=21

дислокация



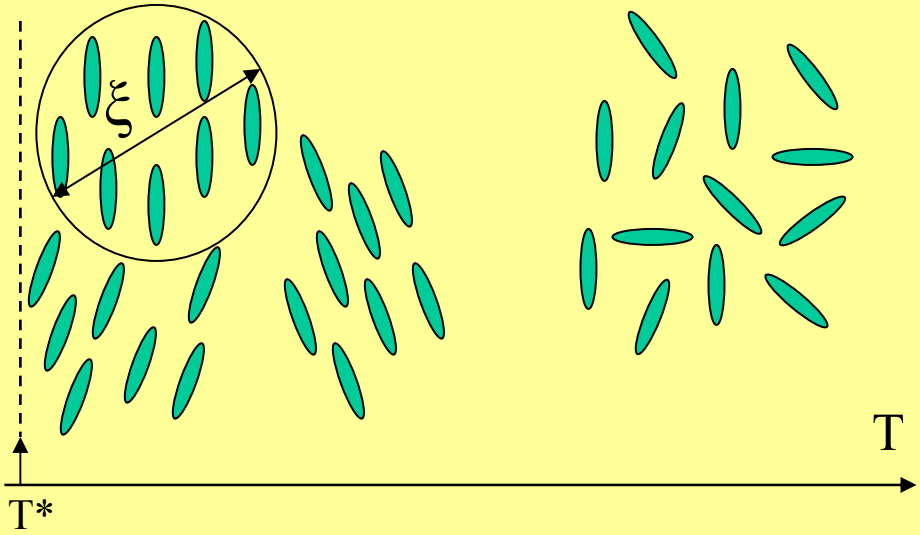




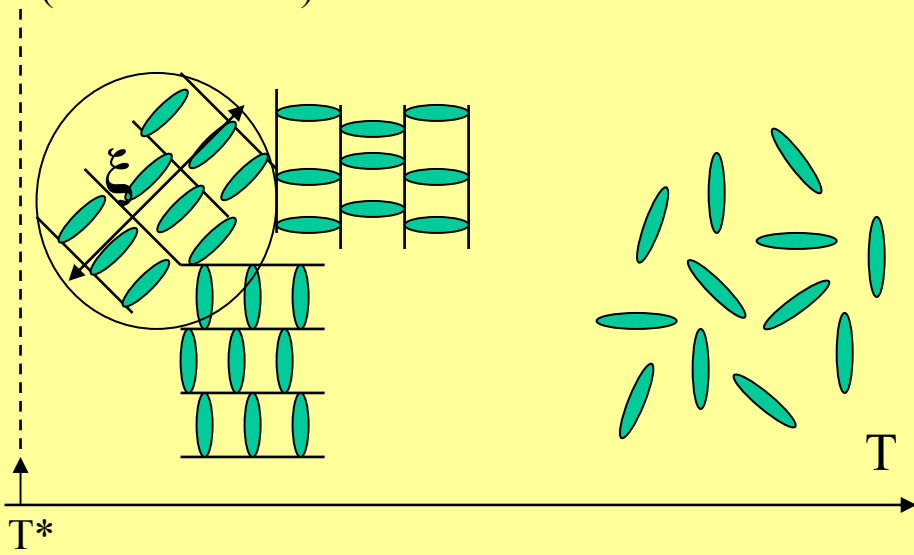
$$\xi=\xi^0[T_C/(T-T_C)]^\nu$$

объёмная корреляционная длина смектического упорядочения

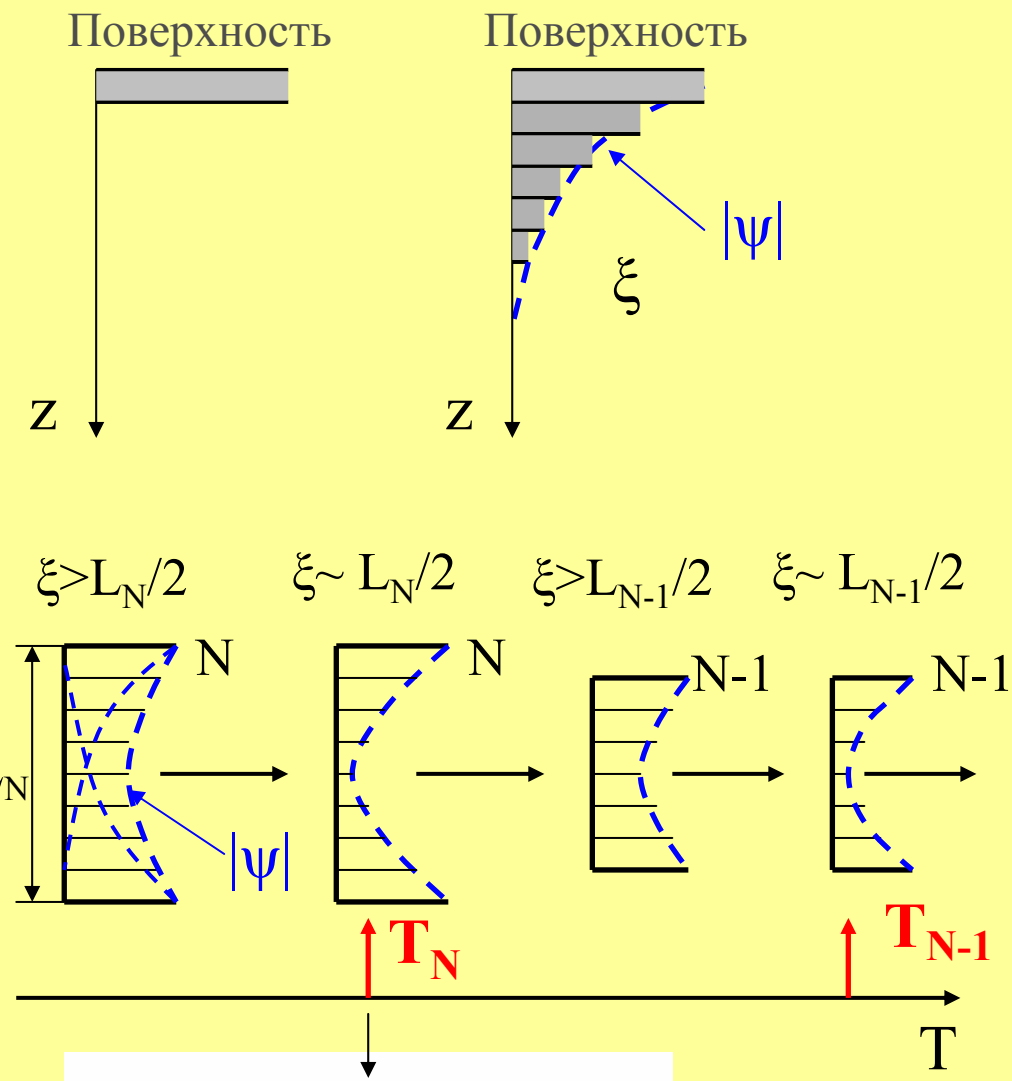
Корреляционная длина (нематическая)

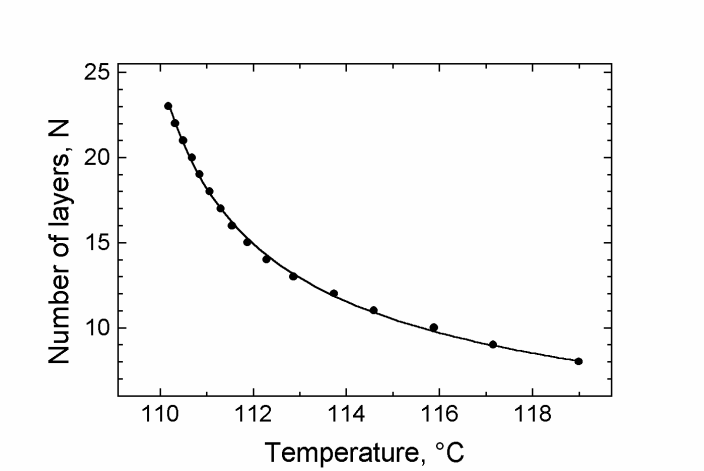


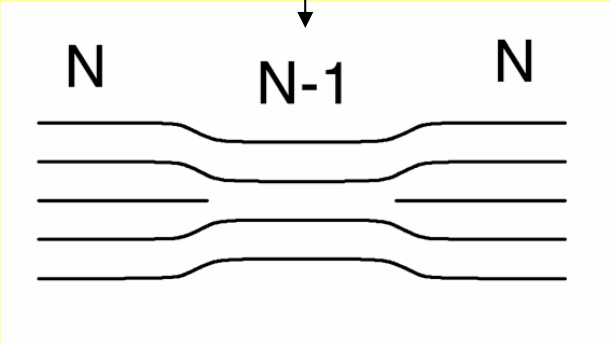
Корреляционная длина (смектическая)



Объёмный образец неупорядочен





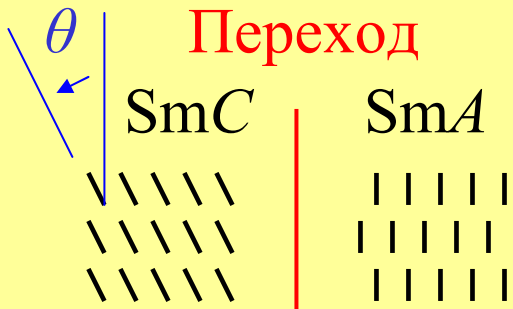


температурная зависимость корреляционной длины!

т.о.

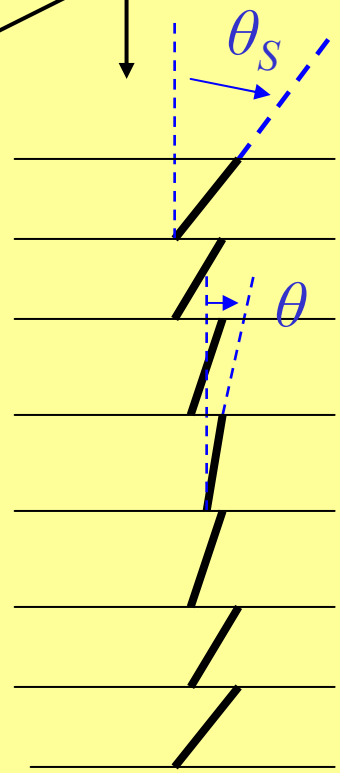
Фазовый переход II рода Sm*A* - Sm*C*

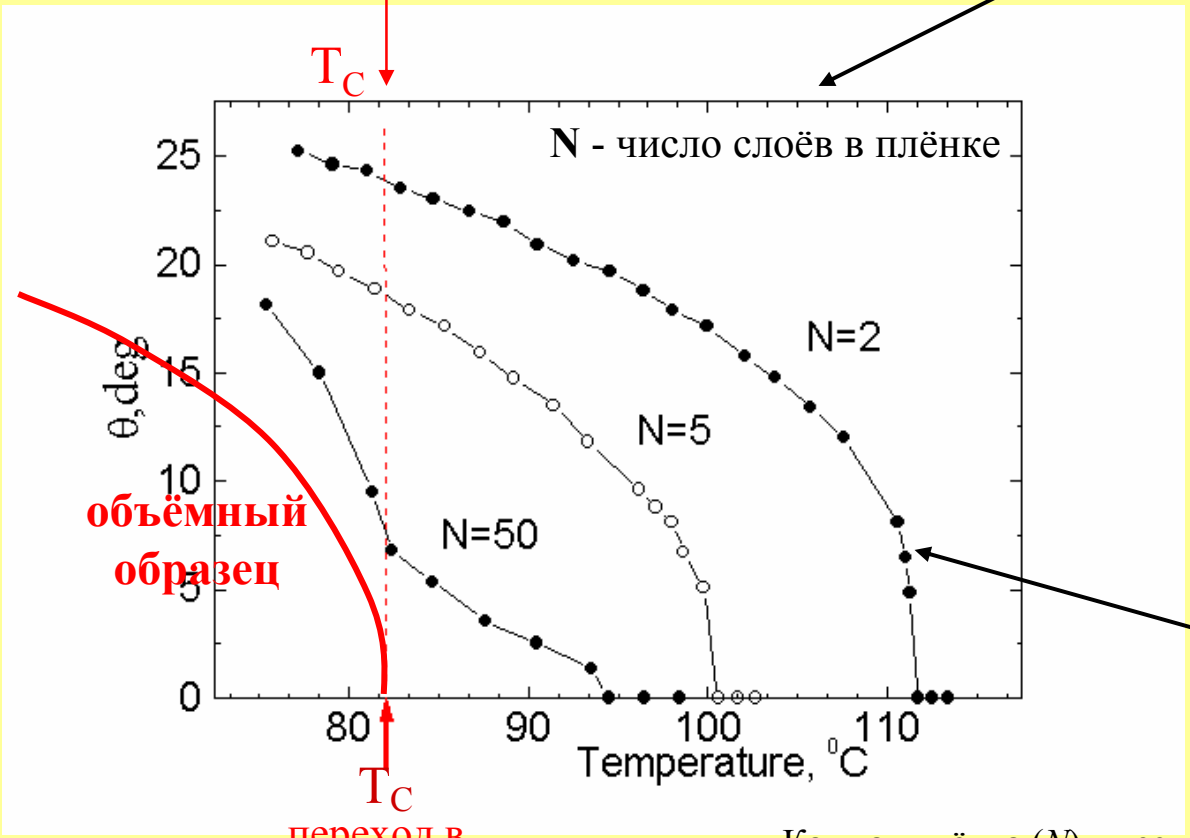
Объёмный образец:



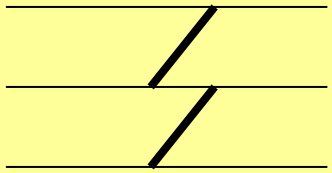
$$\theta(z) = \theta_S \frac{\cosh[(2z - L)/2\xi]}{\cosh(L/2\xi)}$$

Тонкие плёнки





плёнка 2 слоя

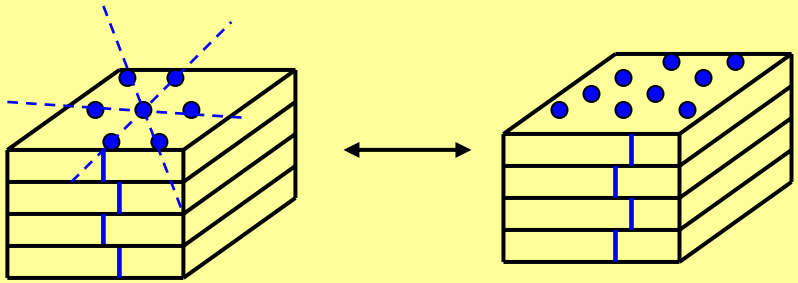


Каждая плёнка (*N*) имеет свою температуру фазового перехода

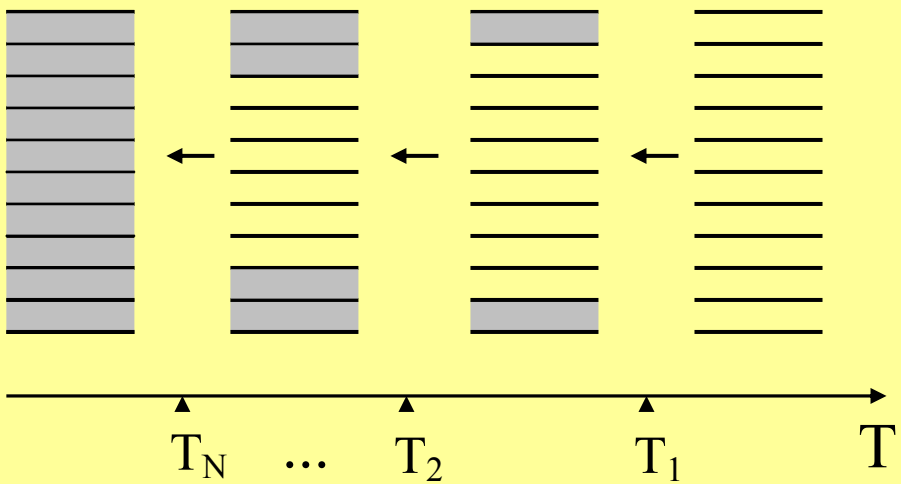
Фазовые переходы 1го рода

Hexatic (Sm*B*) ⟷ Sm*A*

N- число молекулярных слоёв в плёнке

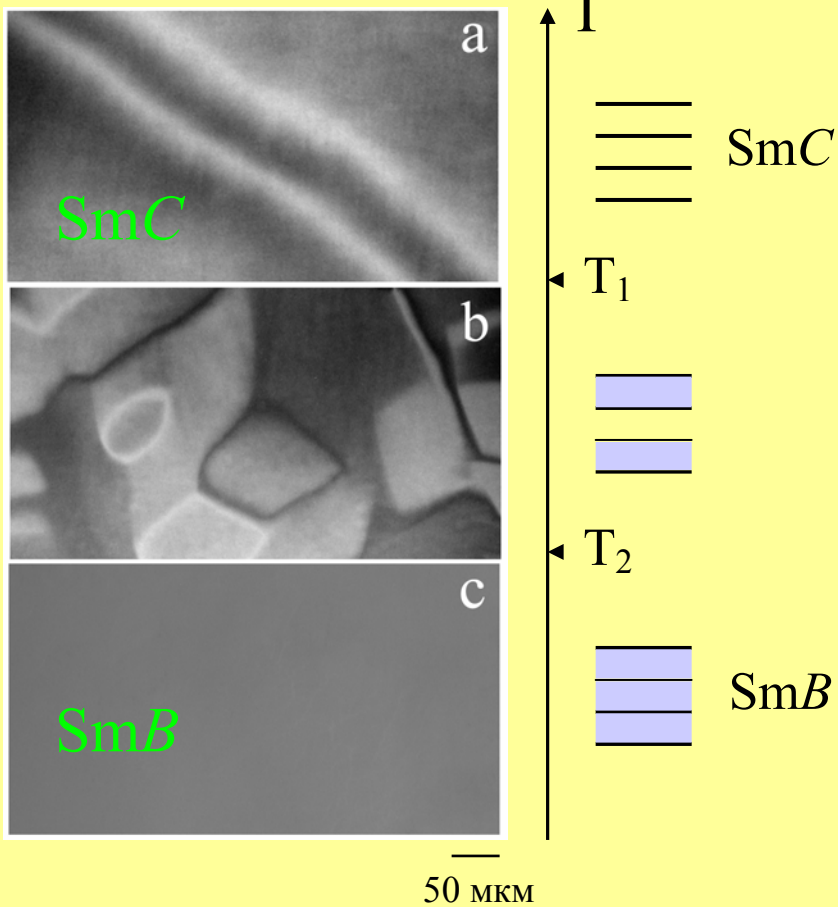


Послойные переходы



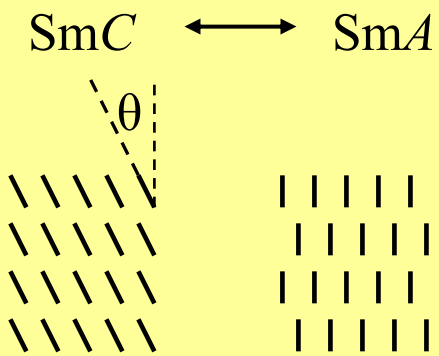
Несколько переходов

N=3

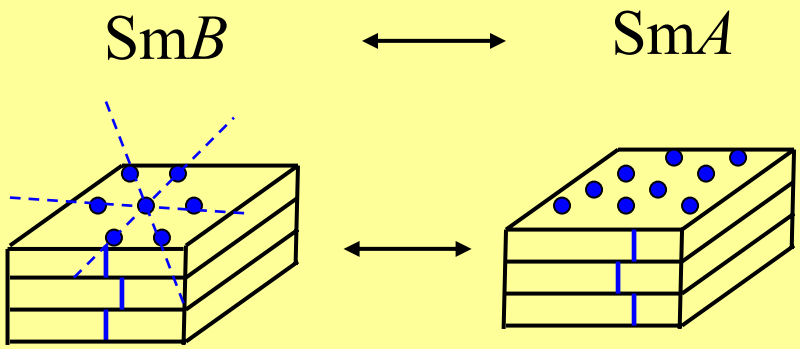


Влияние поверхности на переходы между жидкокристаллическими фазами

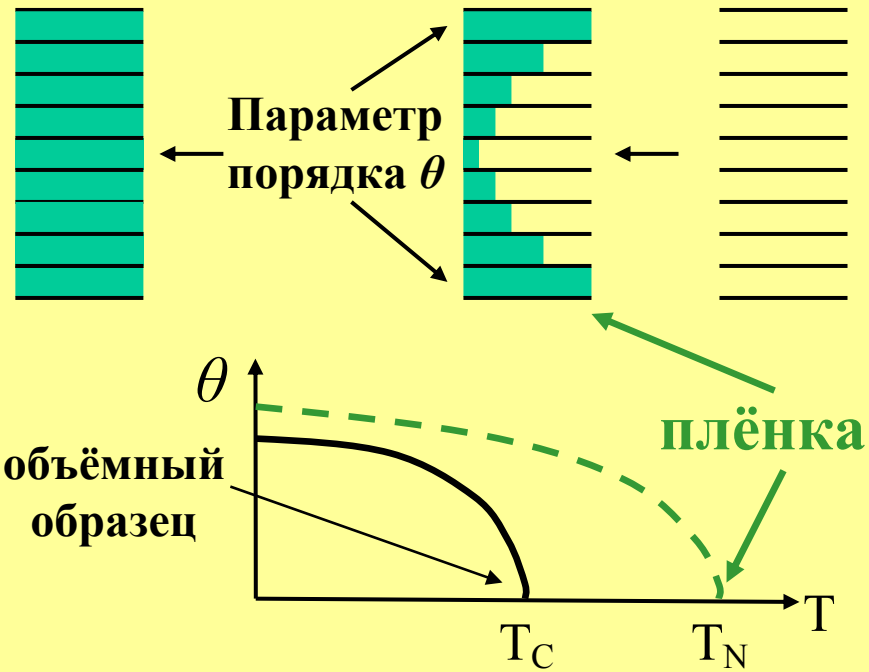
Переход 2го рода



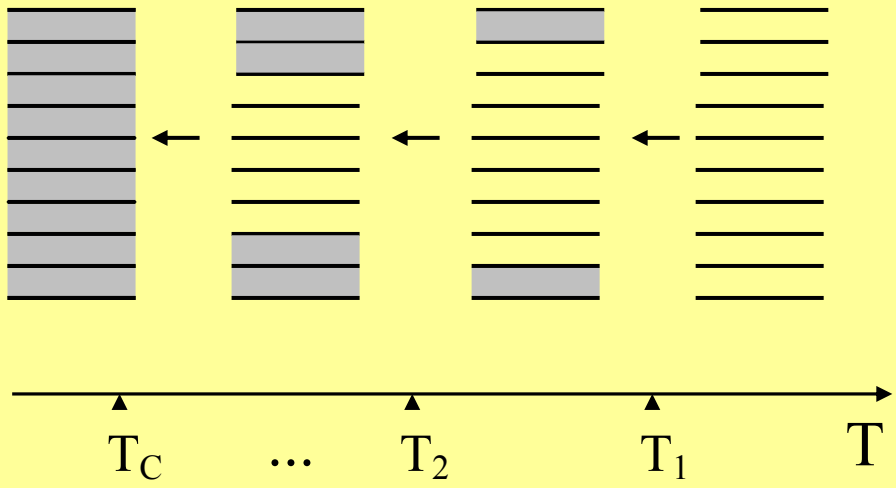
Переход 1го рода



Переход во всей плёнке



Переходы слой за слоем

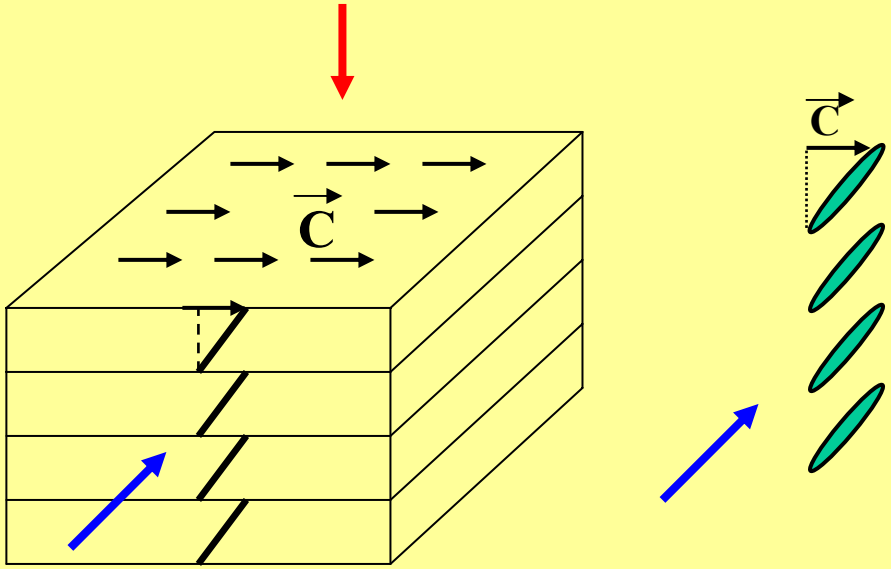


T_C — температура перехода в объёмном образце

Частицы в жидкокристаллических плёнках, их взаимодействие и самоорганизация

Частицы, не обладающие электрическим зарядом или магнитным моментом, в жидкокристаллической среде могут взаимодействовать на больших расстояниях

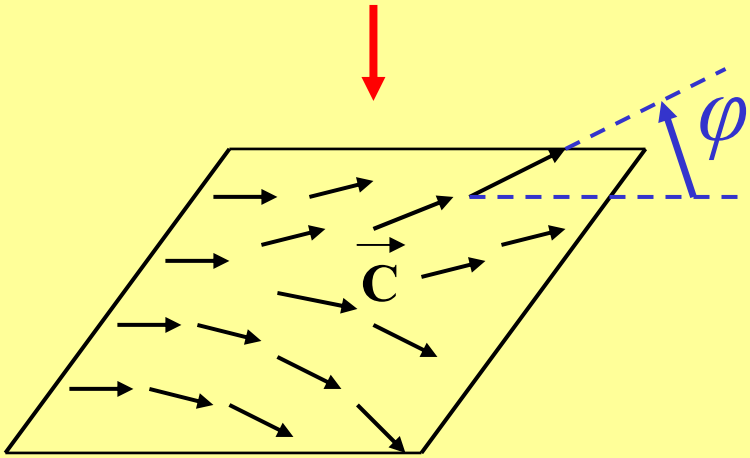
1. Поле молекулярного упорядочения в смектических плёнках
2. Топологические дефекты
3. Частицы



$$F = \frac{1}{2} K_S \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{c}\right)^2 + \frac{1}{2} K_B \left(\vec{\nabla} \times \vec{c}\right)^2$$

$$\int_S F dr \propto \int_S \left(\nabla \varphi\right)^2 d^2 x$$

$$\Delta \varphi = 0$$



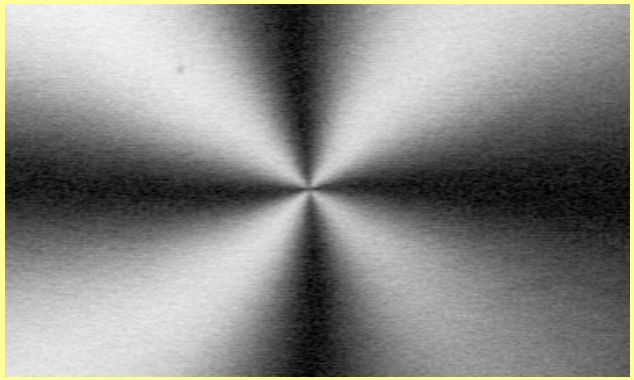
Электромагнитная аналогия

K~10^{-6} ЭРГ/СМ

Топологический дефект

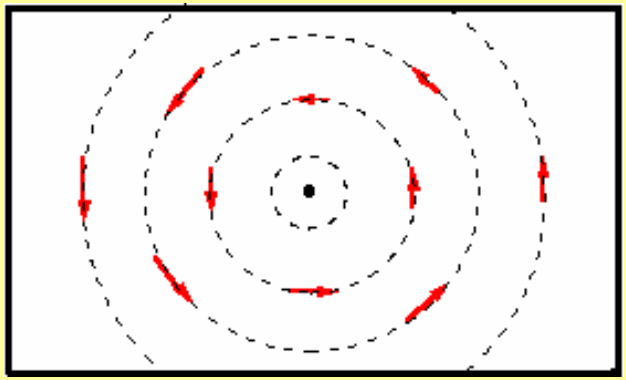
Вид дефекта в поляризованном свете

S=+1

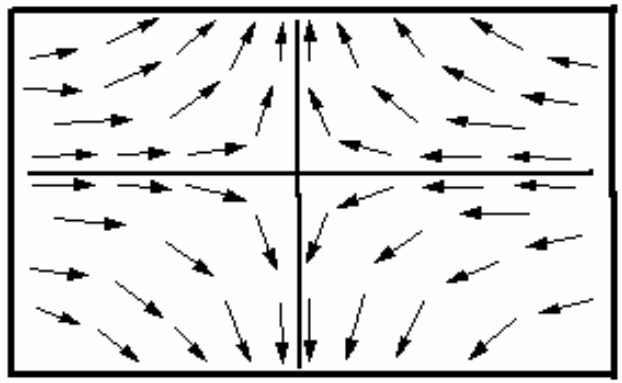


20 мкм

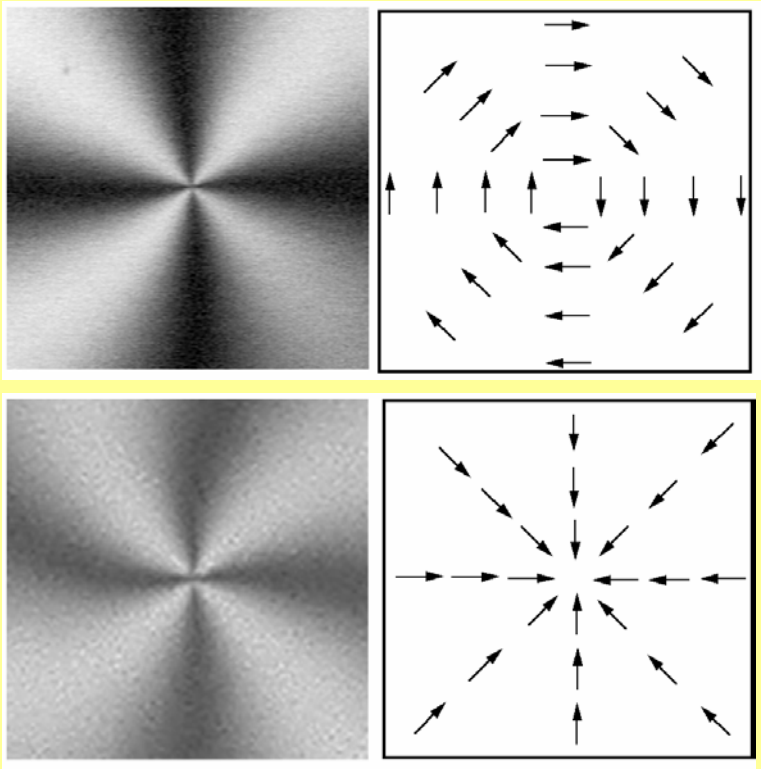
S=+1



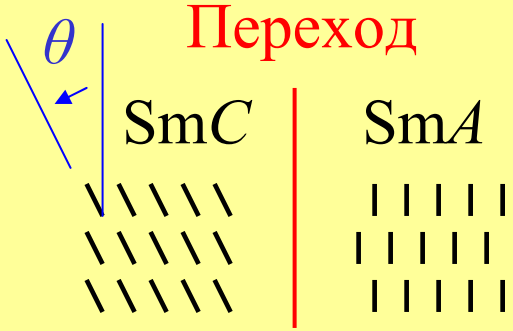
S=-1

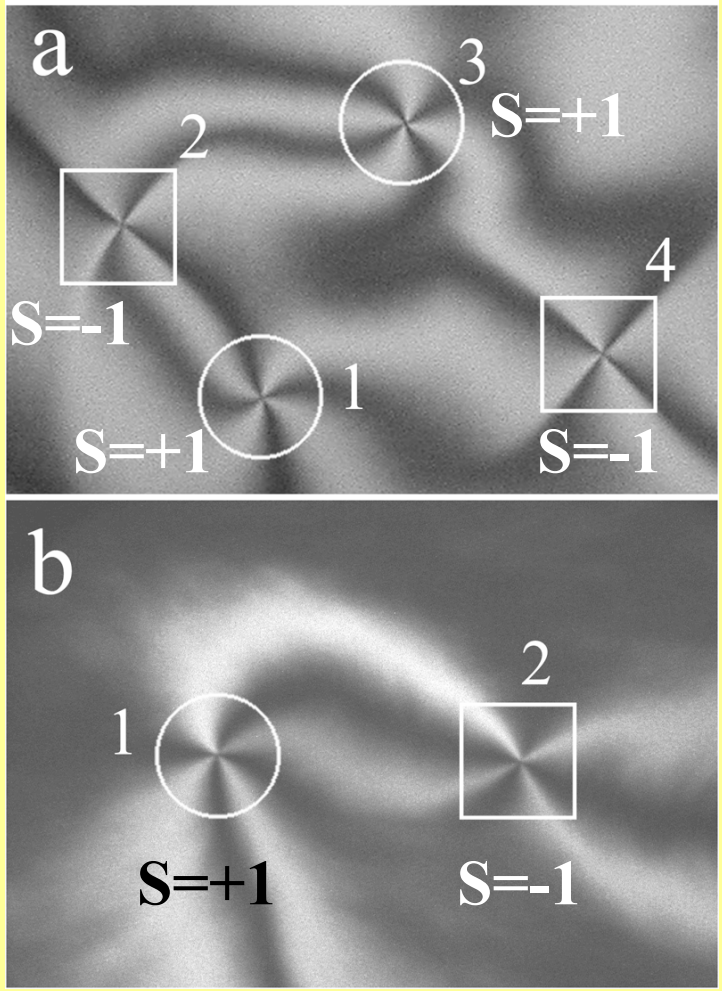


S=+1



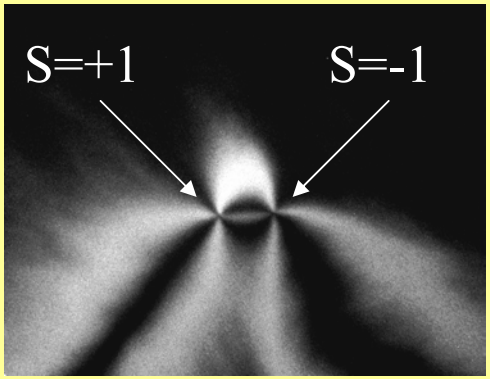
Топологически эквивалентные дефекты





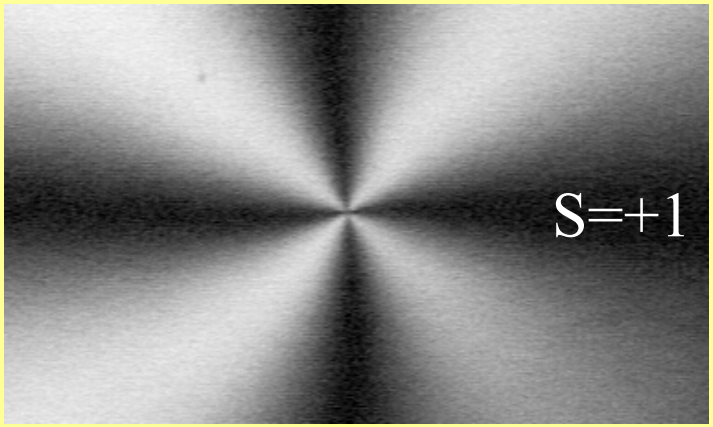
Топологический диполь

Топологический диполь

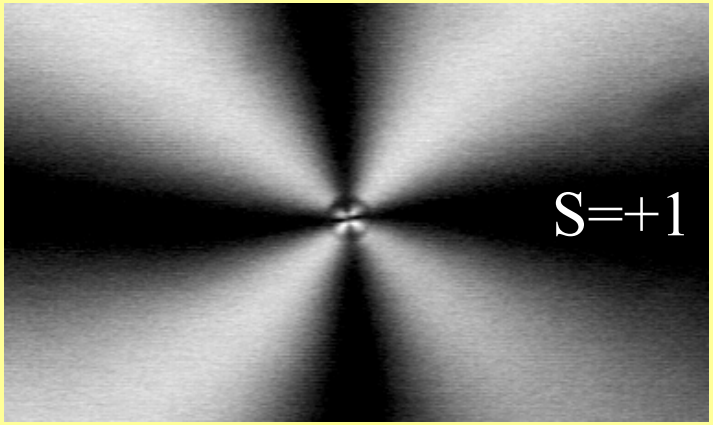


Топологические дефекты
разного знака притягиваются
(как электрические заряды)
и аннигилируют

Различие двумерного и трехмерного случая

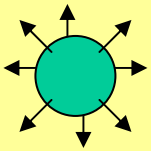


Топологический дефект
с топологическим зарядом S=+1

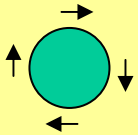


Частица эквивалентна
топологическому дефекту
с топологическим зарядом S=+1

частицы с радиальной



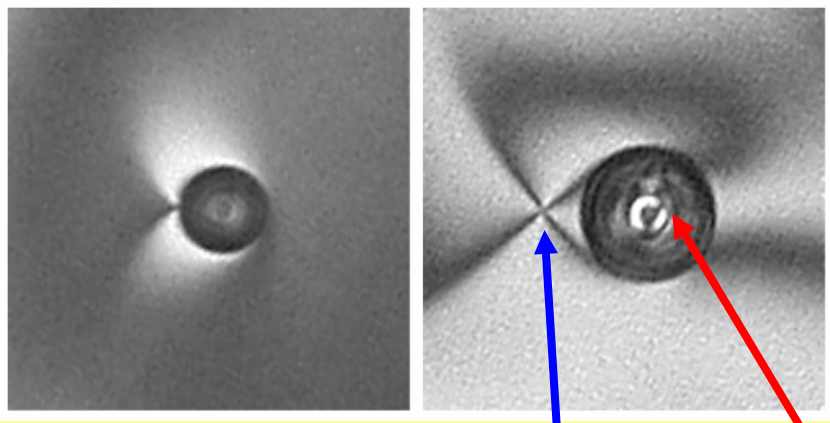
или тангенциальной



ориентацией молекул на поверхности

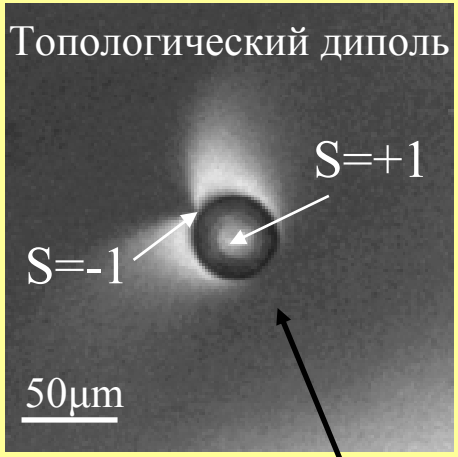
Топологический дефект на поверхности частицы

Топологический дефект рядом с частицей



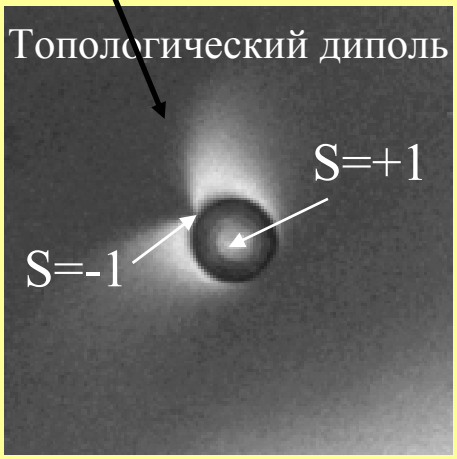
Топологический дефект S=-1

Частица S=+1



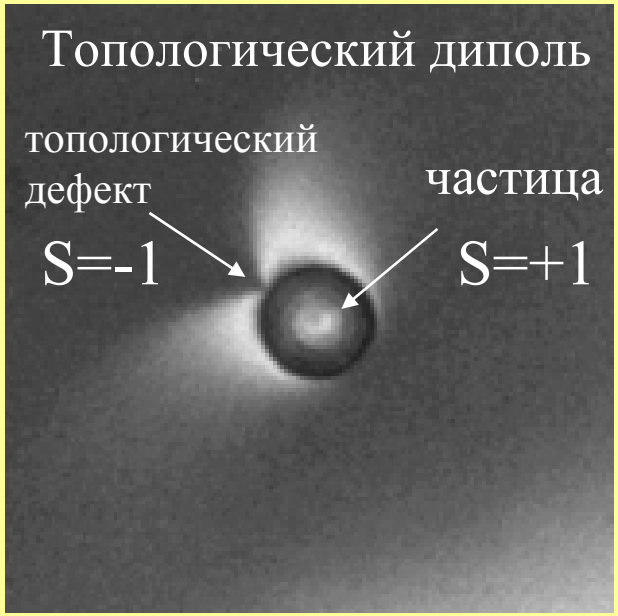
Диполь-дипольное взаимодействие

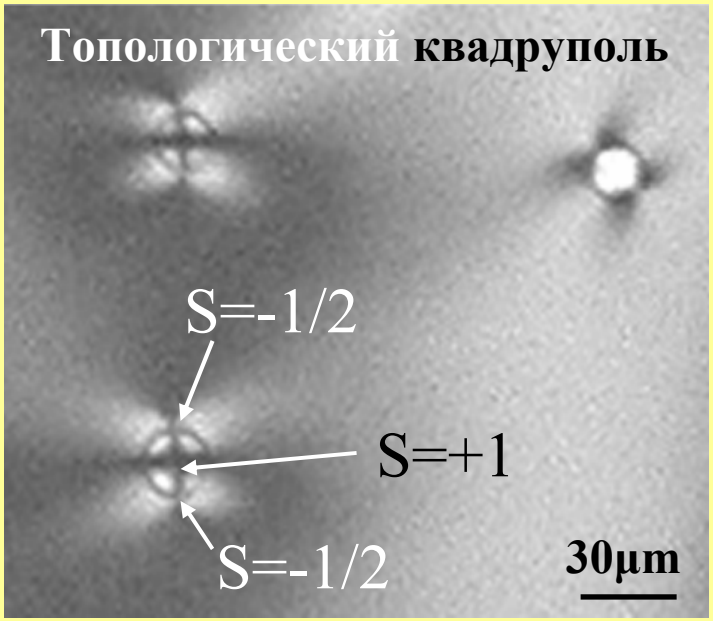
R

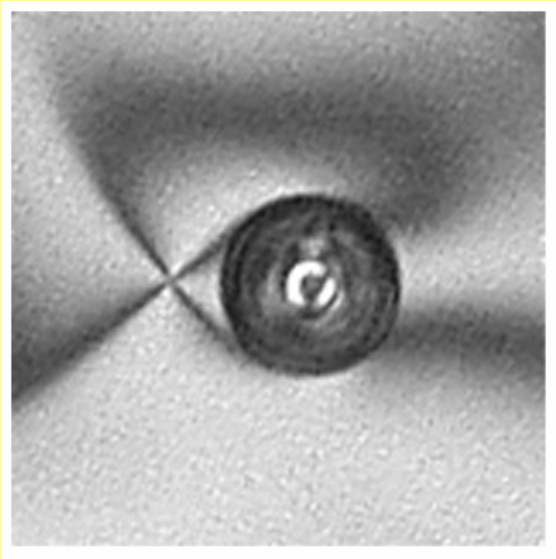


2D: $U \rightarrow 1/R^2$

3D: $U \rightarrow 1/R^3$

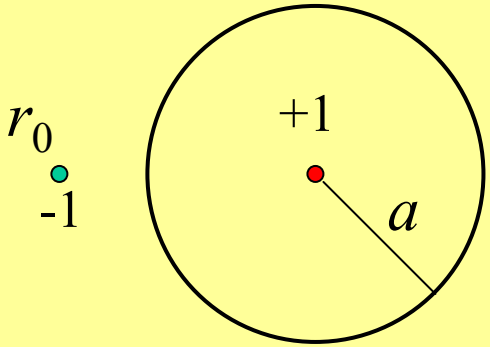

Топологический диполь
топологический дефект
частица
S=-1
S=+1


Топологический квадруполь
S=-1/2
S=+1
S=-1/2
30μm



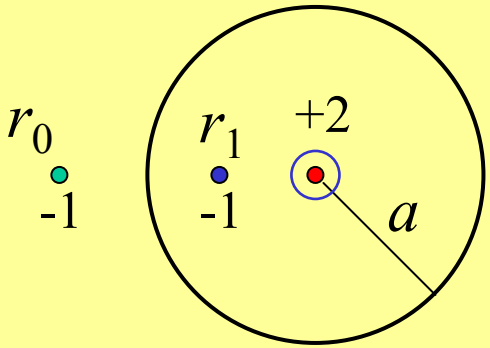
Реальные (физические) топологические дефекты

- S=+1
- S=-1



Виртуальные топологические дефекты

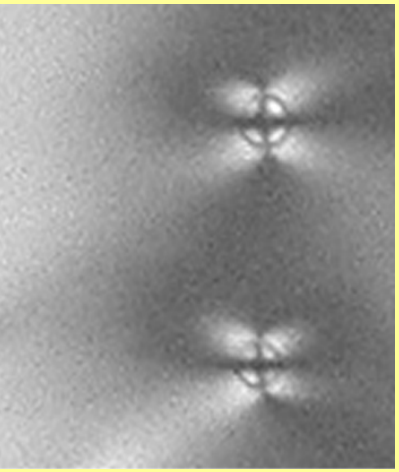
- S=+1
- S=-1

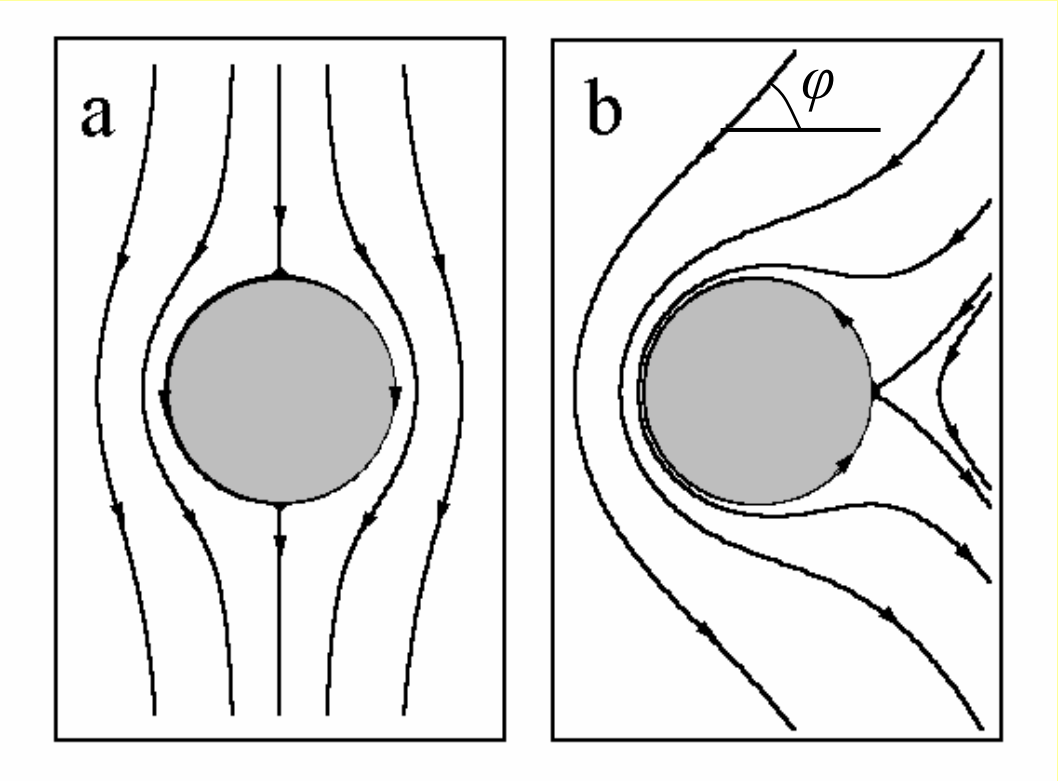


$$r_1 = \frac{a^2}{r_0}$$

Силовые линии

квадруполь диполь





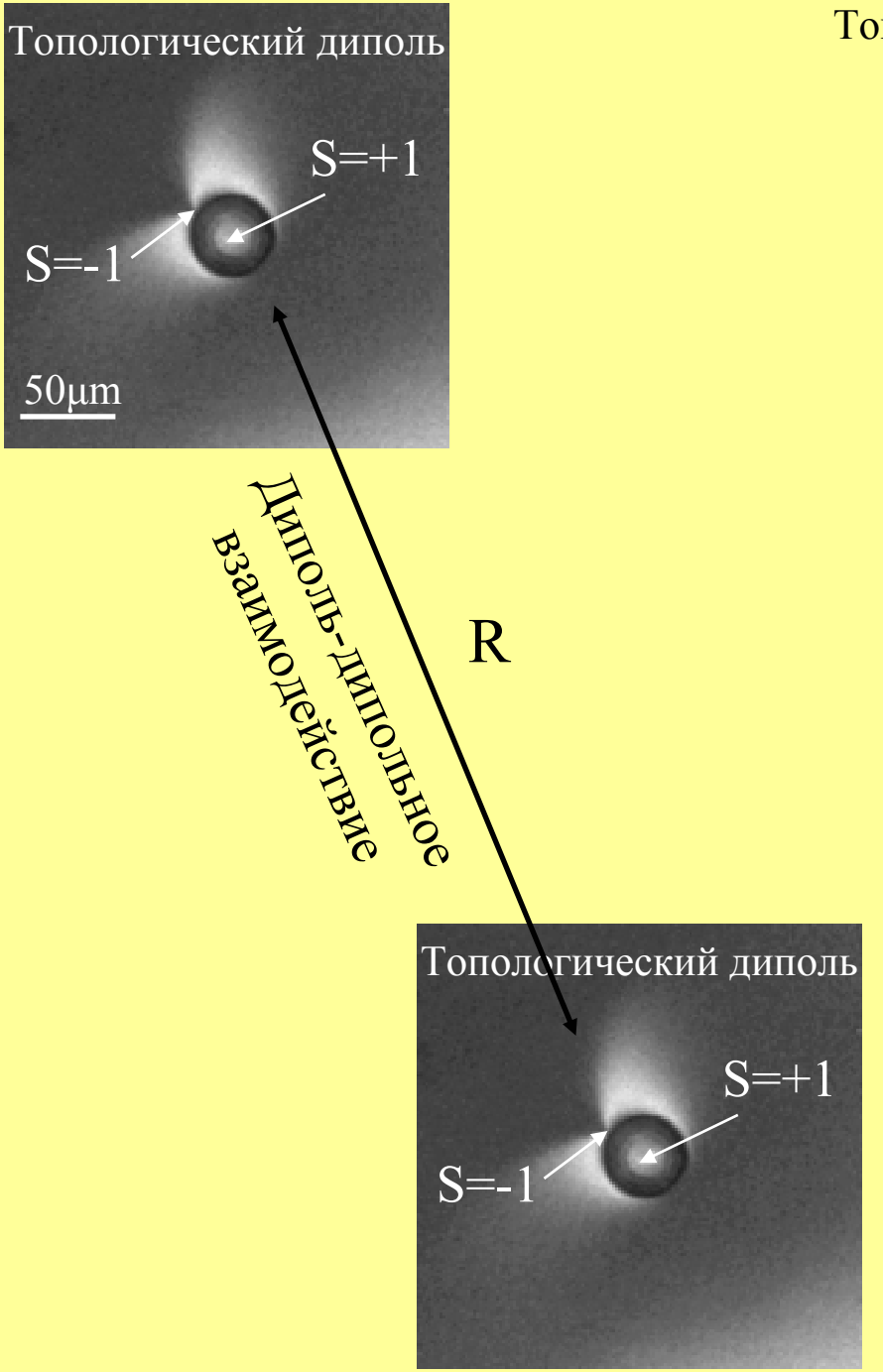
$$\varphi_i = -q_i \operatorname{Im}\log(z - z_i)$$

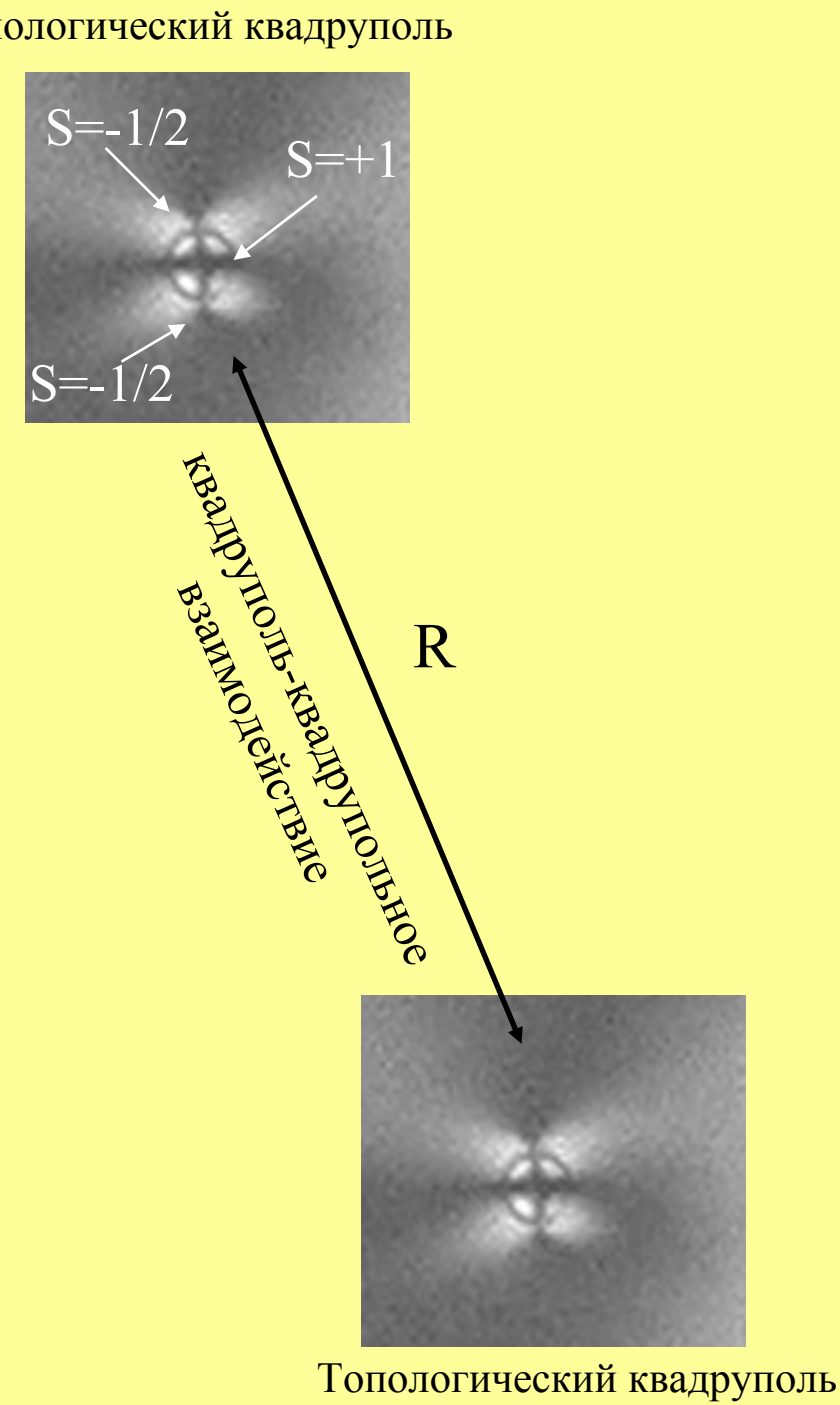
$$\varphi = \frac{3\pi}{2} - \sum q_j \operatorname{Im}\log(z - z_j)$$

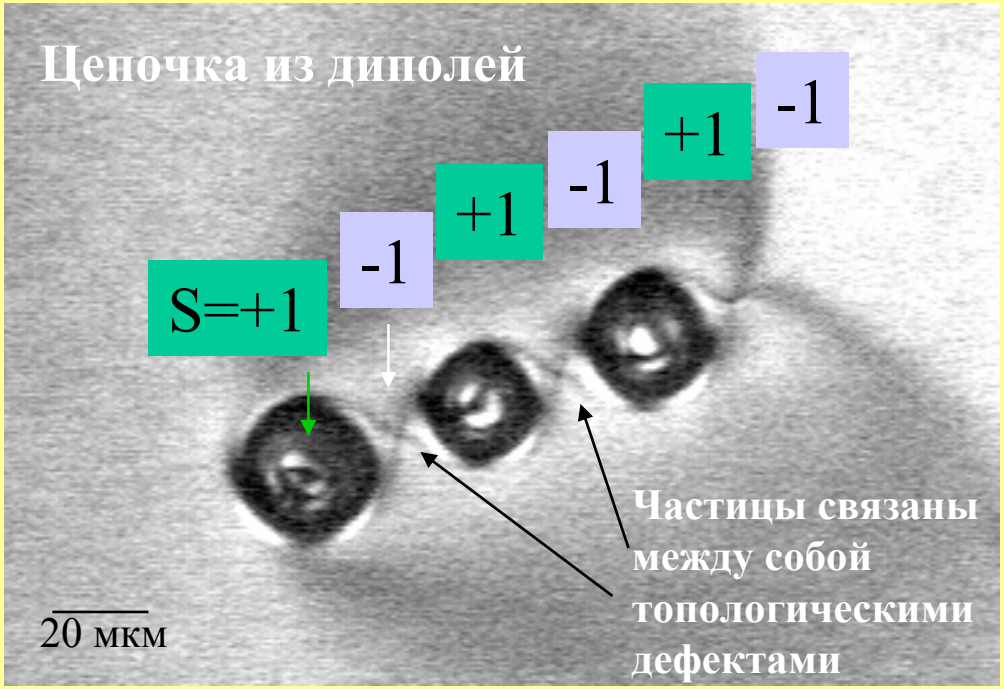
$$z = x + iy$$

Силовые линии рассчитаны путём численного интегрирования уравнения:

$$\frac{dy}{dx} = \tan\varphi$$

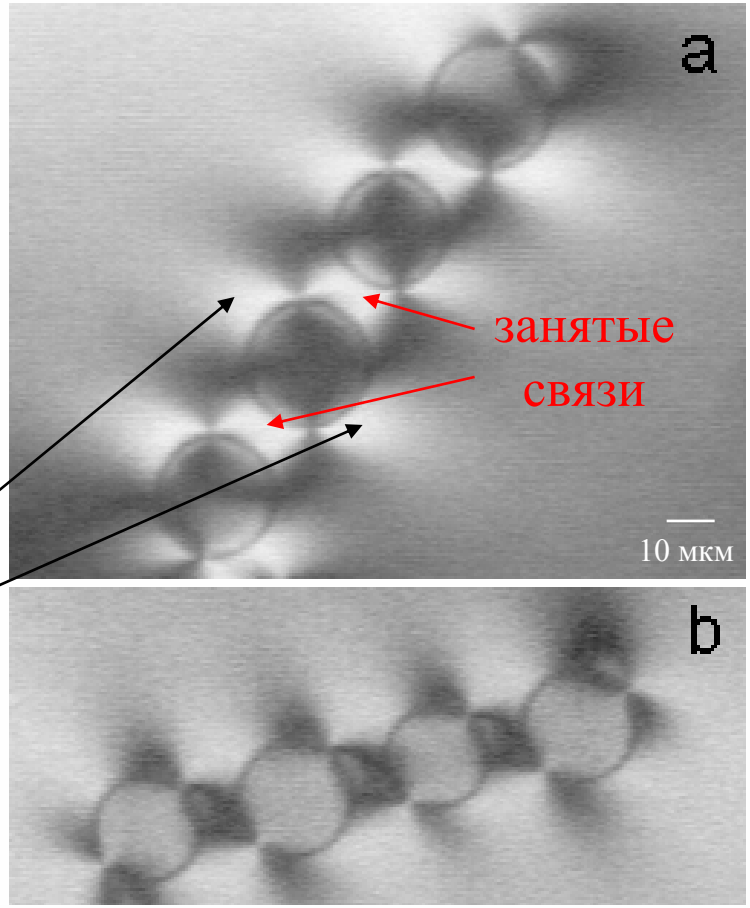

Топологический диполь
S=+1
S=-1
50μm
Диполь-дипольное взаимодействие
R
Топологический диполь
S=+1
S=-1


Топологический квадруполь
S=-1/2
S=+1
S=-1/2
квадруполь-квадрупольное взаимодействие
R
Топологический квадруполь



Связи между частицами визуализированы

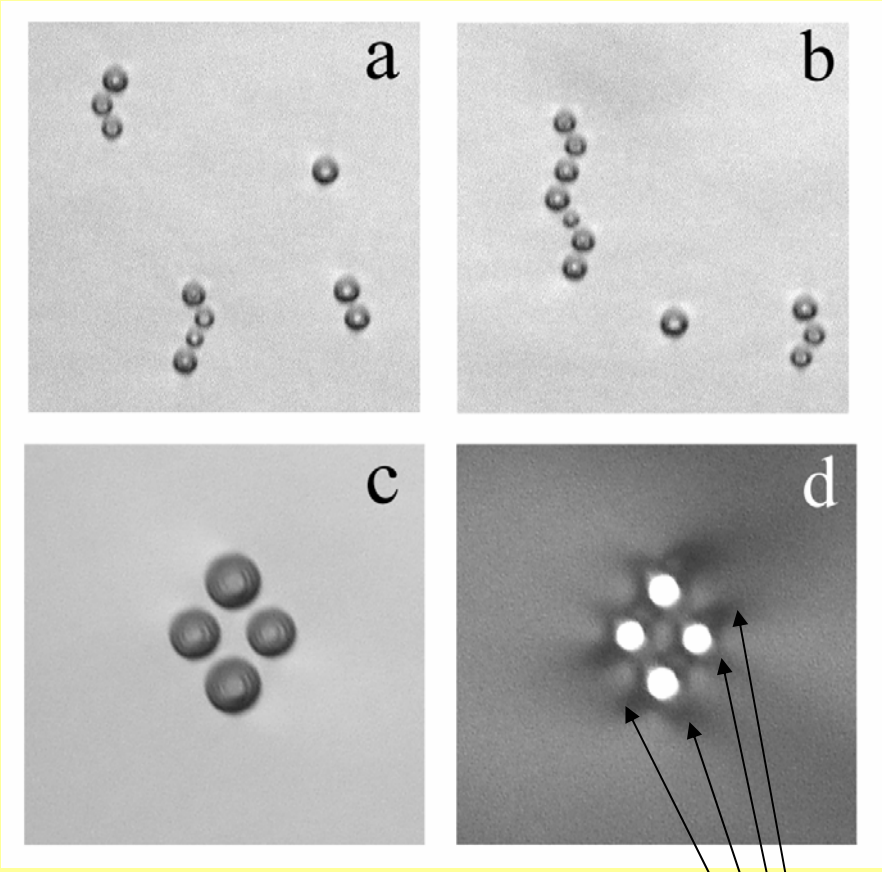
Цепочки из квадруполей

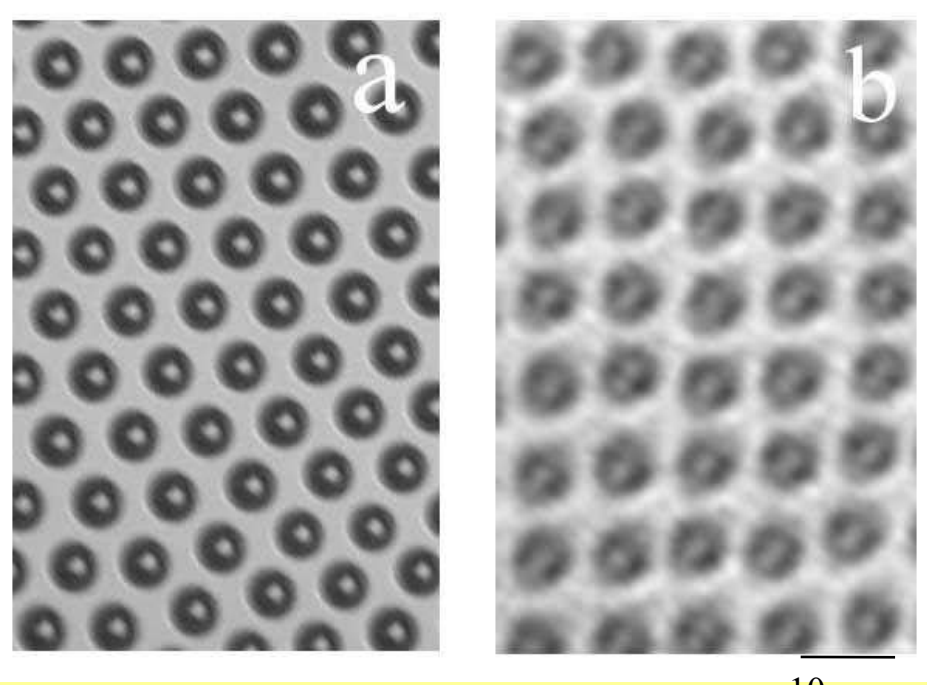


Свободные связи

При такой геометрии съёмок связи между частицами выглядят чёрными областями

Взаимодействие на малых расстояниях





Углы в структурах и ориентации структур фиксированы

Свободные связи, структуры открытые

т.о.

1) Что такое жидкие кристаллы (ЖК)
2) Типы жидких кристаллов
3) Хиральность. Хиральные фазы ЖК
4) Кристаллические жидкости, фрустрация, фотонные кристаллы
5) Внешнее поле. Эффект Фредерикса
6) Как сделать дисплей на (нематическом) ЖК. Другие возможности.
7) Структуры и переходы в ограниченной геометрии. Влияние поверхности.
8) Послойное утоньшение. Послойные переходы
9) Взаимодействие и самоорганизация частиц в ЖК