

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИКИ КОЛЕБАНИЙ

**Жидкие кристаллы
как функциональные материалы**

Курсовая работа

Студентки 2-го курса
Лондаренко А.А.

Научный руководитель
кандидат физ.-мат. наук,
доцент Пятаков А.П.

Москва, 2009 г.

Содержание:

I. Литературный обзор

1. Введение
2. Классификация
3. Основные свойства
 - 3.1. Влияние поверхности
 - 3.2. Поведение молекул во внешних полях
 - 3.3. Флексоэлектрический эффект
 - 3.4. Световое воздействие
4. Функции. Области применения ЖК
 - 4.1. ЖК-дисплеи
 - 4.2. Создание магнитоэлектрических сред
 - 4.3. Термография
 - 4.4. Запись информации

II. Исследование свойств ЖК

1. Постановка задачи
2. Эксперимент
3. Теоретическая модель

III. Заключение

IV. Список литературы

Часть 1. Литературный обзор.

Введение.

Жидкие кристаллы (ЖК) представляют собой промежуточные состояния между изотропной жидкостью и твердым кристаллом, откуда и берется такое противоречивое название. ЖК – жидкость несферических молекул, которые удерживаются на некотором расстоянии друг от друга. Диполи молекулы ЖК ориентируются в определенном направлении, которое определяется единичным вектором — называемым «директором». Центры масс молекул при этом не образуют периодическую кристаллическую решетку, а могут располагаться как угодно и перемещаться в пространстве свободно. Но это хаотичное движение сильно зависит от температуры и концентрации молекул. [1-2] Из-за отсутствия фиксации молекул происходит и изменение ориентации директора. Это способствует образованию в ЖК областей с различными направлениями директора — доменов или зерен. Сходство же с кристаллом заключается в том, что в ЖК существует выделенная оптическая ось, вдоль которой ориентируются вытянутые молекулы. Т.е. особенность ЖК заключается в том, что упорядоченность ориентации осей в них может передаваться на большие расстояния, а вот порядок расположения самих молекул имеет место либо по одному - двум направлениям, либо вовсе отсутствует, т.е. трехмерной кристаллической решетки там не существует.

По физико-химическим свойствам ЖК занимают промежуточное положение между изотропными жидкостями и анизотропными твердыми телами. Из-за высокой подвижности молекул и сильной реакции на изменение направления оси соседних молекул ЖК обладают рядом специфических свойств, позволяющих выделить их в отдельный класс веществ. [3]

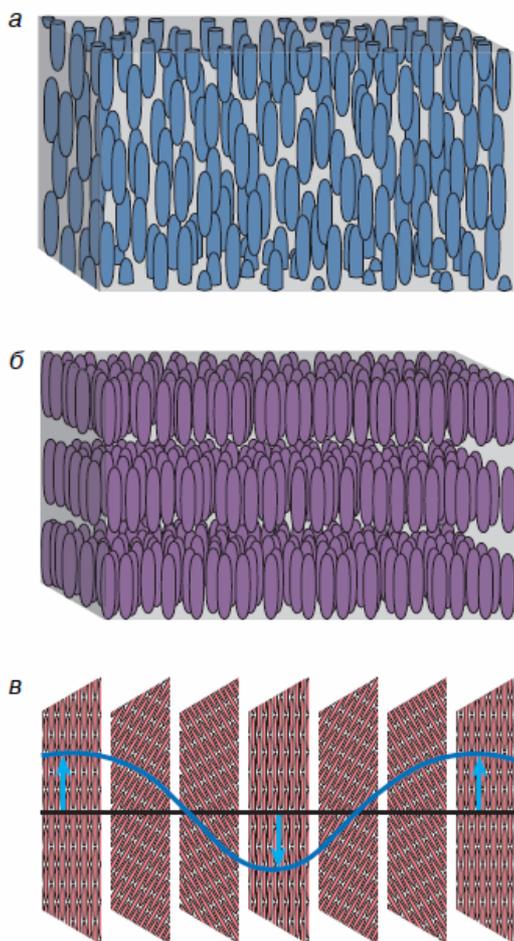


Рис. 1. Типы жидкокристаллических структур: а – нематические, б – смектические, в – холестерические (рисунок заимствован из «Физического энциклопедического словаря». М.: Сов. энциклопедия, 1984. Статья «Жидкие кристаллы», с. 188, рис. 1)

Классификация.

1. Нематические жидкие кристаллы. В этих кристаллах отсутствует дальний порядок в расположении центров тяжести молекул, у них нет слоистой структуры, их молекулы скользят непрерывно в направлении своих длинных осей, вращаясь вокруг них, но при этом сохраняют ориентационный порядок: длинные оси направлены вдоль одного преимущественного направления. Они ведут себя подобно обычным жидкостям. Нематические фазы встречаются только в таких веществах, у молекул которых нет различия между правой и левой формами, их молекулы тождественны своему зеркальному изображению.

2. Смектические жидкие кристаллы имеют слоистую структуру, слои могут перемещаться друг относительно друга. Концы молекул как бы закреплены в плоскостях, перпендикулярных продольным осям молекул. Дальний порядок в расположении поперечных осей и центров тяжести молекул также отсутствует. Текучесть обеспечивается

взаимным скольжением смектических плоскостей.

3. Холестерические жидкие кристаллы — это нематические ЖК, но их длинные оси повернуты друг относительно друга так, что они образуют спирали, очень чувствительные к изменению температуры вследствие чрезвычайно малой энергии образования этой структуры. Холестерики ярко окрашены и малейшее изменение температуры (до тысячных долей градуса) приводит к изменению шага спирали и, соответственно, изменению окраски ЖК.

Основные свойства.

1. Влияние поверхности

В нематике при рассмотрении видны тонкие изгибающиеся нити, от чего и произошло его название. Эти нити - деформация оптической оси. Она возникает из-за прилипания молекул к поверхности, различным примесям или даже друг к другу, что мешает нитям распрямиться. [1] Но эти нити можно распутать, если задать приоритетное направление. Есть несколько способов это сделать.

Одним из простейших способов ориентировать молекулы в одном направлении является полировка. При полировке стекла на нем образуются микроскопические бороздки, сопоставимые с размером зерен в нематике. Зерна ориентируются вдоль бороздок, т.к. такое положение обеспечивает наибольшее приближение к поверхности, а значит энергетически выгодно. Из-за этого все зерна, лежащие на поверхности стекла, имеют фиксированную ориентацию вдоль направления полировки. При таком условии весь слой нематика приобретает приоритетное направление ориентации. Но это возможно только при малых толщинах слоя, т.к. с глубиной слоя влияние поверхности ослабевает.

2. Поведение молекул во внешних полях

Одним из интересных свойств нематиков является повышенная реакция их свойств на действие внешних электрических и магнитных полей. Этот эффект возникает не только из-за специфики строения молекул ЖК, но и из-за своеобразия межмолекулярного взаимодействия, приводящего к двум типам упорядоченности молекул: упорядоченность локальных оптических осей зерен и упорядоченность молекул, характеризующаяся средними углами отклонения оси молекулы от основного направления в зерне. К этим двум видам добавляются еще и тепловые колебания осей. Суммарные изменения направления директора являются функцией ориентирующих электрических или магнитных полей. [3]

В ЖК имеет место анизотропия всех свойств: упругости, электропроводности, вязкости, магнитная анизотропия, оптическая анизотропия и др. С ростом температуры анизотропия свойств ЖК уменьшается, что обусловлено уменьшением упорядоченности в расположении молекул. В магнитном поле ЖК ориентируются так, чтобы их ось симметрии была параллельна силовым линиям магнитного поля. В электрическом поле ориентация оси симметрии может быть как параллельной, так и перпендикулярной силовым линиям поля. Влияние электрического поля описывает Эффект Фредерикса. Это эффект изменения направления оптической оси в ЖК под действием электрического поля. Электрическое поле разворачивает молекулы ЖК так, что их оси становятся либо параллельными, либо перпендикулярными полю, в зависимости от того, как ориентирован диполь относительно оптической оси. Но при изменении направления директора возникают возвращающие крутящие моменты. Таким образом, в ЖК возникает конкуренция между внешним полем и силами ориентационной упругости. В случае слабых полей силы упругости оказываются сильнее, и молекулы остаются по поверхности. При некотором пороговом значении поля силы сравниваются, а при чуть большем произойдет переориентация. [1,4] В ЖК, из-за сильной связи в ориентации молекул, в отличие от обычных жидкостей, поворот оптической оси требует гораздо меньше энергии, а значит и меньшего электрического поля. Этот эффект широко используется на практике.

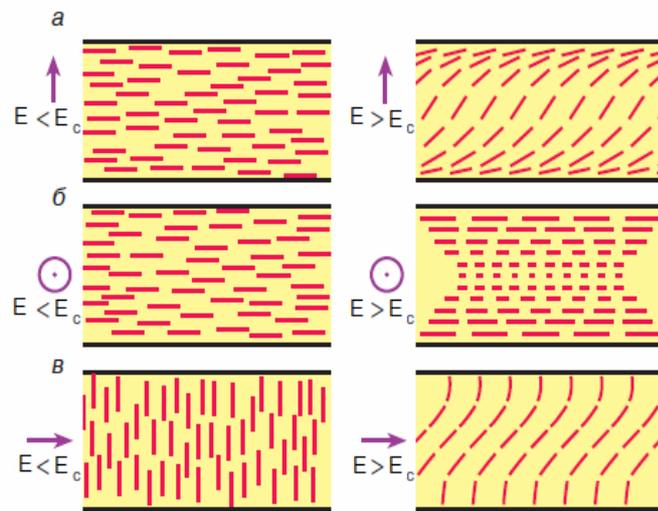


Рис. 2. Три основных типа деформации в эффекте Фредерикса

3. Флексоэлектрический эффект

Один из механизмов взаимодействия электрического поля с нематиком аналогичен пьезоэлектрическому эффекту в твердых телах. Это эффект появления поляризации при создании упругих напряжений. В недеформированном ЖК диполи молекул равновероятно ориентированы в разные стороны, а значит, компенсируют друг друга. Если изогнуть нематик, то из-за геометрии молекул им выгодно переориентироваться так, чтобы их упаковка соответствовала поверхности. В результате образуется не равный нулю средний дипольный момент. Т.е. возникает поляризация P . [4] Имеет место и обратный эффект. Т.е. при приложении электрического поля возникает упругая деформация. Она проявляется в переориентации молекул, директор стремится закрутиться в циклоиду.

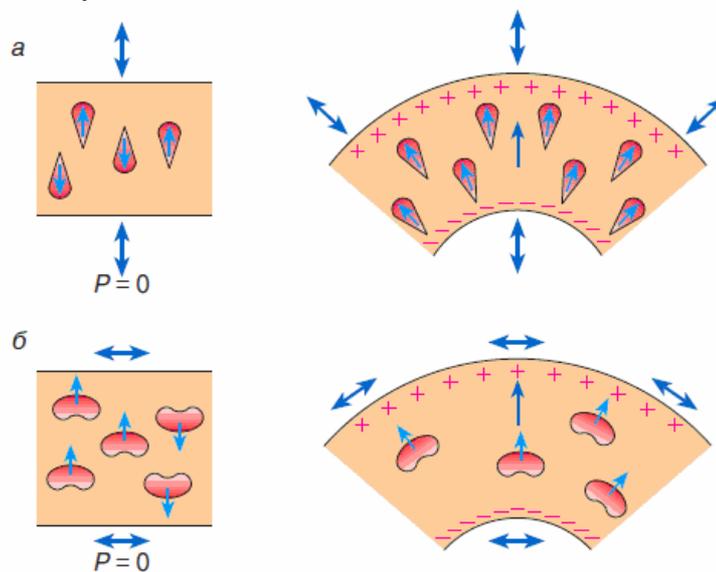


Рис. 3. Иллюстрация природы флексоэлектрического эффекта: *а* – клиновидные молекулы, *б* – банановидные молекулы

4. Световое воздействие

Ориентация ЖК может изменяться под действием световой волны. Энергия нематика во внешнем электрическом поле является квадратичной функцией поля и не зависит от

знака поля. В плоскополяризованной волне энергия подобна энергии в статическом поле, но с множителем $\frac{1}{2}$ из-за усреднения по периоду. Эффект ориентационного действия поля световой волны называется светоиндуцированным переходом Фредерикса. Он очень похож на обычный эффект Фредерикса, но имеет некоторые особенности. Теперь при изменении направления директора, происходит изменение диэлектрической проницаемости и показателя преломления на оптической частоте, из-за того, что их значения вдоль и поперек директора разные. Т.е. сама волна изменяет оптические свойства среды. [4]

Функции и области применения ЖК.

1. Эффект Фредерикса позволяет использовать ЖК в дисплеях. В жидкокристаллическом дисплее ЖК помещен между двумя стеклянными панелями, отполированными в перпендикулярных направлениях. К стеклянным пластинам прикладывается напряжение. При этом молекулы разворачиваются определенным образом. Полировка задает жесткие граничные условия, при которых ось ЖК вынуждена поворачиваться, что позволяет искусственно создать холестерик. Холестерические ЖК обладают весьма большой оптической активностью, на два-три порядка превышающей оптическую активность органических жидкостей и твердых кристаллов. Холестерик способен не только пропускать или не пропускать свет, но и менять цвет в зависимости от параметров его спирали. Варьируя напряжение или температуру, можно создавать яркие изображения.

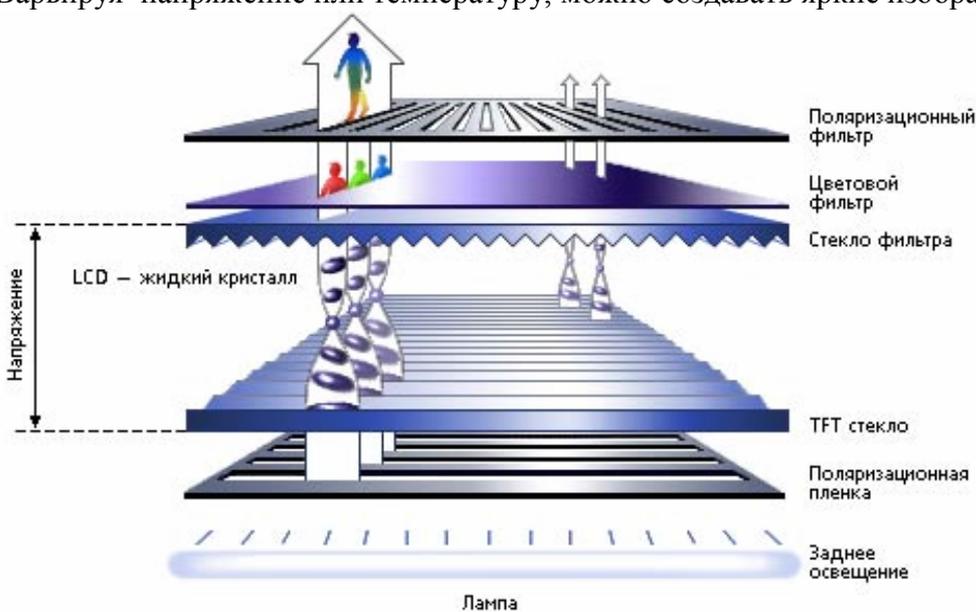


Рис.4 Структура жидкокристаллического дисплея

2. Создание магнитоэлектрических сред. Магнитоэлектрический эффект используется для создания всевозможных приборов, таких как устройства хранения данных, оптические приборы, сенсоры полей, преобразователи, датчики и т.д. Для этих целей нужны материалы, хорошо реагирующие на изменения магнитных и электрических полей. Основой для создания такого материала и могут послужить ЖК. Если соединить ЖК с магнитными наностружками, то магнитной анизотропией возможно будет управлять при помощи электрического поля даже при комнатной температуре. [5]

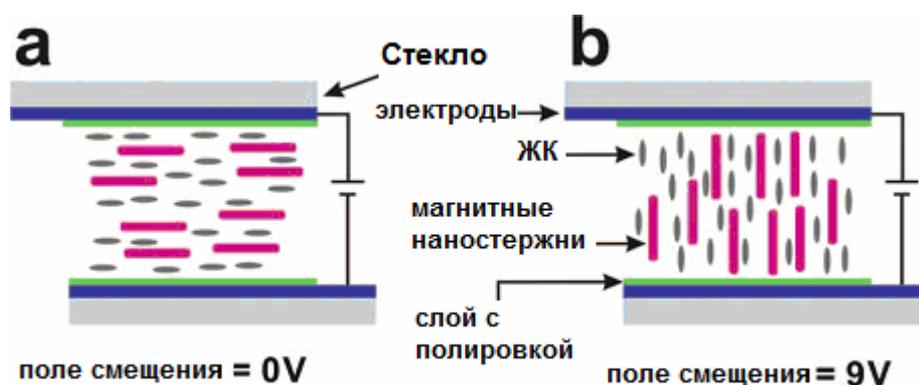


Рис.5 Жидкий кристалл с магнитными включениями в виде наностержней: а - ориентация молекул жидкого кристалла и наностержней в отсутствии поля, б - ориентация молекул и наностержней при включении электрического напряжения 9В

3. Одно из важных направлений использования жидких кристаллов — термография. Здесь используются свойства холестериков. Сильная зависимость параметров спирали этих ЖК позволяет использовать их как цветные датчики температуры. Их используют в технике, нанося на неисправные элементы, и в медицине.

Кроме того, холестерики могут использоваться для визуализации СВЧ полей, на основе холестерических жидких кристаллов работают преобразователи инфракрасного изображения в видимое. С помощью жидких кристаллов обнаруживают ξ и η вредные химических соединений и опасные для здоровья человека гамма- и ультрафиолетовое излучения. На основе жидких кристаллов созданы измерители давления, детекторы ультразвука.

4. Запись информации. У холестериков рассеивающее свет состояние может сохраняться и после снятия поля. Время памяти зависит от конкретных свойств холестерика и может сохраняться от минут до нескольких лет. Приложение переменного напряжения переводит холестерик в исходное нерассеивающее состояние. Это свойство позволяет использовать холестерики для создания ячеек памяти.

Возможность реализации прямого режима записи информации обусловлена тем, что пороговое поле при комнатной температуре превышает поле насыщения, соответствующее температуре вблизи фазового перехода. При подаче на образец порогового поля при комнатной температуре, а затем нагревании до температуры фазового перехода, прямая ветвь гистерезиса трансформируется, что приводит к локальному просветлению. При последующем охлаждении прозрачное состояние запоминается, соответствуя верхнему уровню обратной ветви гистерезиса. Стирание производится при включении электрического поля [6].

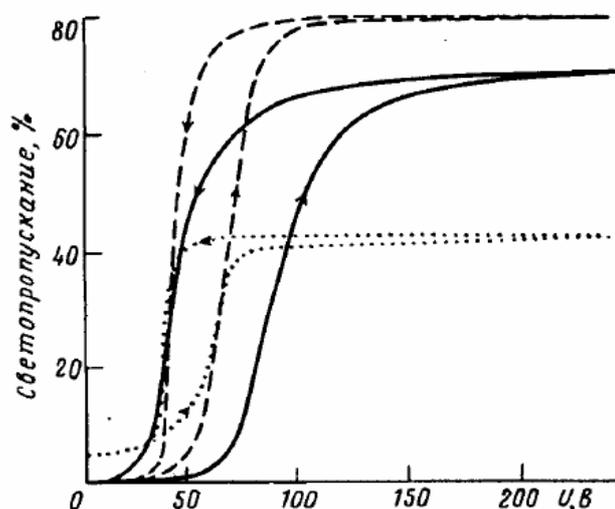


Рис. 6. Вольт-контрастные характеристики КПХЖК-пленки, соответствующие относительной температуре $\Delta T = T - T_c = 10,9^\circ\text{C}$ (сплошная кривая); $\Delta T = 1,8^\circ\text{C}$ (штриховая кривая); $\Delta T = 0,4^\circ\text{C}$ (пунктирная кривая)

Часть 2 Исследование свойств ЖК.

2.1. Постановка задачи.

Исследовать функции жидких кристаллов и их реакцию на внешнее воздействие. Осуществить аналитический расчет и численное моделирование поведения ЖК при влиянии на молекулы электрического поля с учетом связи с поверхностью.

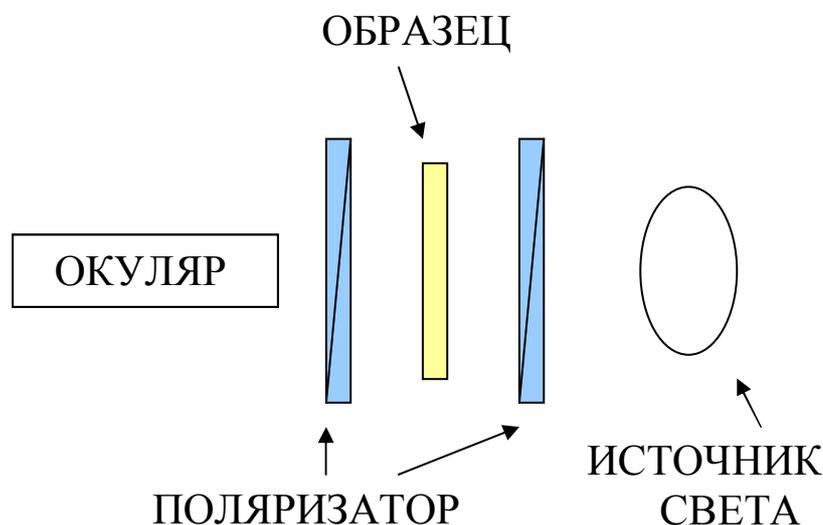


Рис. 7 Блок-схема установки (поляризационный микроскоп)

2.2. Эксперимент.

Изучалось поведение ЖК при помощи поляризационного микроскопа. Мелкие капли ЖК помещались между натертыми стеклами или без покровного стекла (для исследования свободных от поверхностного взаимодействия молекул). Полировка стекол производилась при помощи различных материалов: вата, шерсть, капрон и т.д. Это позволяло задать определенное направление ориентации молекул. При этом в скрещенных поляроидах наблюдался эффект просветления, что свидетельствует о двулучепреломляющей способности ЖК. Из-за неровностей капель и поверхностей, а следовательно и различной направленности оптических осей, происходило разделение на цвета. При равномерном вращении обоих поляризаторов в скрещенном состоянии наблюдалось затемнение в некоторых частях капель. Это свидетельствует о существовании в капле выделенной ориентации, которая в большинстве случаев совпадала с направлением натирания, и ее совпадении с осью одного из поляроидов. При таком положении также наблюдалось небольшое мерцание в области затемнения. Это объясняется тепловым движением зерен, образований из множества молекул, из-за которого их ось также колебалась и не всегда совпадала с осью поляроида. Эти наблюдения согласовываются с теорией о наличии доменов (зерен) в ЖК. Данный эксперимент подтверждает влияние полировки поверхности на ориентацию директора, т.е. действие энергии сцепления.

2.3. Теоретическая модель.

Рассчитывается угол отклонения директора от оси, вдоль которой направлено поле. Для удобства расчетов рассматривается двухмерный случай в полярных координатах. Поле направлено вдоль оси z . Суммарная энергия складывается из энергии сцепления с поверхностью (анизотропия)

$$(-k \cdot n_x^2),$$

энергии упругого взаимодействия

$$(A \cdot \sum(\text{div}(n_i))^2)$$

и флексоэлектрической энергии

$$(g \cdot E(\text{ndivn} + [\mathbf{n}_x \text{rotn}])).$$

[7] Переходя в сферическую систему координат

$$L = (\cos(\Theta)\cos(\varphi); \cos(\Theta)\sin(\varphi); \sin(\Theta)),$$

где угол Θ - отклонение от оси z, т.е. от поля, угол φ положен равным нулю. Получаем выражения для энергий:

$$W1 = (-k \cdot \sin^2\Theta), W2 = (A \cdot (\partial\Theta/\partial x)^2), W3 = (g \cdot E_z \cdot (\partial\Theta/\partial x)).$$

Полная энергия есть сумма всех W.

По суммарной энергии составлено уравнение Лагранжа

$$2 \cdot A \cdot \Theta'' + 2 \cdot k \cdot \cos\Theta \sin\Theta = 0,$$

с помощью которого найдена зависимость угла от координаты x :

$$\Theta' = \sqrt{[k/(A \cdot m) \cdot (1 - m \cdot \sin^2(\Theta))]}.$$

Эта зависимость может быть выражена эллиптическим интегралом первого рода с коэффициентом $(A \cdot m/K)^{1/2}$. Наличие данной зависимости подтверждает доменную структуру ЖК, т.е. наличие зерен, ориентация директора внутри которых одинакова. Далее найденная зависимость $\Theta(x)$ подставляется в выражение для среднего значения суммарной энергии за период по координате от 0 до λ . Полученное выражение для энергии минимизируется по параметру m.

Моделирование осуществляется программой, которая по аналитически рассчитанной энергии ищет ее минимум в зависимости от параметра эллиптического интеграла. Параметры поля, поверхности и анизотропии задаются пользователем. После чего найденное минимальное значение суммарной энергии сравнивается с энергией сцепления с поверхностью, и в зависимости от того, какая из них меньше, директор располагается либо вдоль поверхности, либо под углом, рассчитанным ранее. В качестве результатов пользователь видит графики зависимости энергии от параметра m, синуса угла отклонения от поля и расположение самих молекул вдоль поверхности.

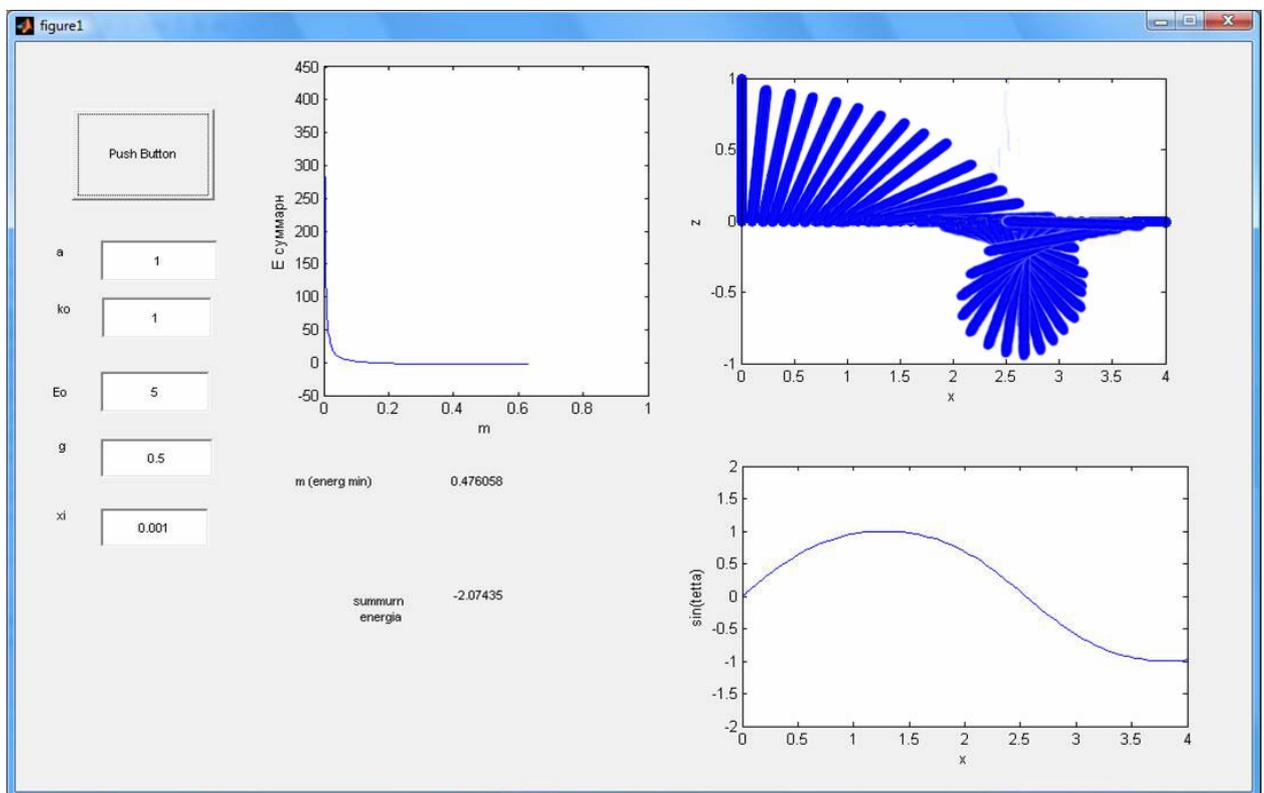


Рис. 8 Пример работы программы, моделирующей поведение ЖК

2.4. Заключение

В ходе работы были рассмотрены основные эффекты, приводящие к изменению свойств жидких кристаллов - флексоэлектрический эффект, эффект Фредерикса и взаимодействие с поверхностью. Под воздействием внешнего поля ЖК могут изменять свою микроструктуру и физические свойства, и в этом смысле они являются функциональными материалами.

Проводилось наблюдение ЖК при помощи поляризационного микроскопа, которое показало, что ЖК изменяет плоскость поляризации в зависимости от ориентации директора и полировка поверхности позволяет задавать приоритетное направление ориентации директора.

Рассмотрение остальных эффектов проводилось при помощи математического моделирования на основании термодинамического подхода. Моделирование показало, что молекулы ЖК по-разному реагируют на приложение внешнего поля в зависимости от его величины и остальных параметров системы, т.е. все рассмотренные эффекты одновременно конкурируют между собой.

Итак, эффекты, описанные в работе, являются физической основой для применения жидких кристаллов во всевозможных датчиках и мониторах, но широкое применение их для создания запоминающих устройств не оправданно из-за легкости их реакции на малые изменения параметров системы.

Список литературы

1. С. А. Пикин, Л. М. Блинов, Жидкие кристаллы, Библиотечка «Квант» выпуск 20, 1982.
2. G. Barbero, I. Lelidis, A.K. Zvezdin, Splay-bend periodic deformation in nematic liquid crystal slabs, PHYSICAL REVIEW E **67**, 061710 (2003)
3. А.Н. Ларионов, В.В. Чернышев, В.В. Волков, К.А. Маковий, Н.Н. Ларионова, Н.А. Ус, Вязкость нематических жидких кристаллов, Вестник ВГУ, серия физика, математика, 2001, №1
4. В.П. Романов, Пороговые эффекты в жидких кристаллах, Соросовский образовательный журнал, том 7, №1 2001
5. Tsung-Ju Lin, Chin-Chang Chen, Wenchao Lee, Soofin Cheng, Yang-Fang Chen, Electrical manipulation of magnetic anisotropy in the composite of liquid crystals and ferromagnetic nanorods, APPLIED PHYSICS LETTERS **93**, 013108 (2008)
6. В.Я. Зырянов, С.Л. Сморгон, В.А. Жуйков, В.Ф. Шабанов, Эффекты памяти в капсулированных полимером холестерических жидких кристаллах, Письма в ЖЭТФ, том 59, вып. 8, 1994
7. A.K. Zvezdin, Lifshitz surface invariant and space-modulated structures in thin films, Bulletin of the Lebedev physics Institute, №4, 2002