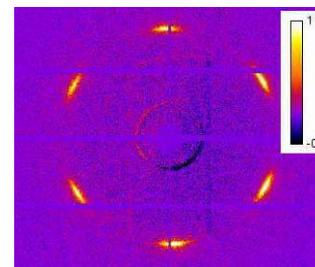


Синхротронные исследования фаз пониженной размерности в жидких кристаллах

Б.И.Островский

Институт кристаллографии РАН, Москва



Содержание

Жидкокристаллические (ЖК) фазы - обзор

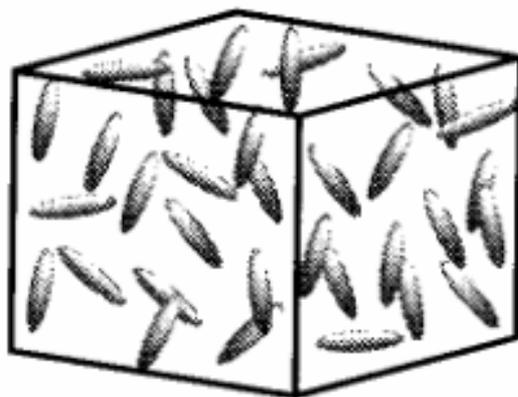
Рентгеновские исследования жидких кристаллов

ЖК эластомеры – от порядка к беспорядку

ЖК гексатики – (?) Фазы с угловым порядком

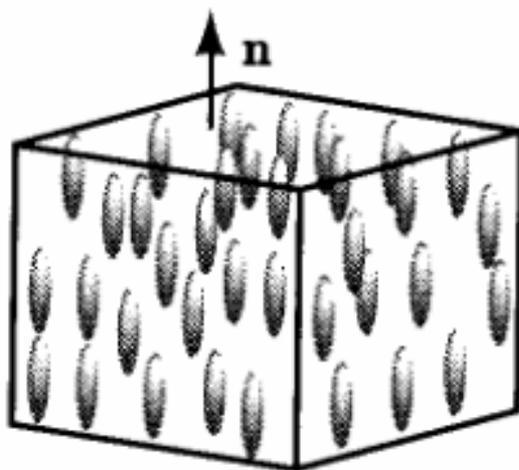
Жидкокристаллические фазы

Изотропная фаза



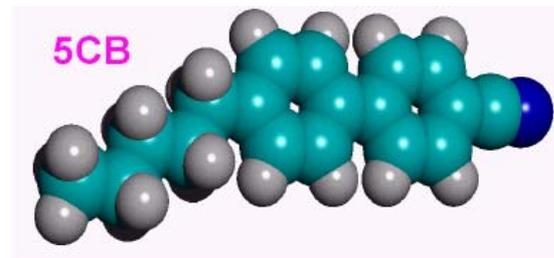
(a)

Нематическая фаза



(b)

T ↓

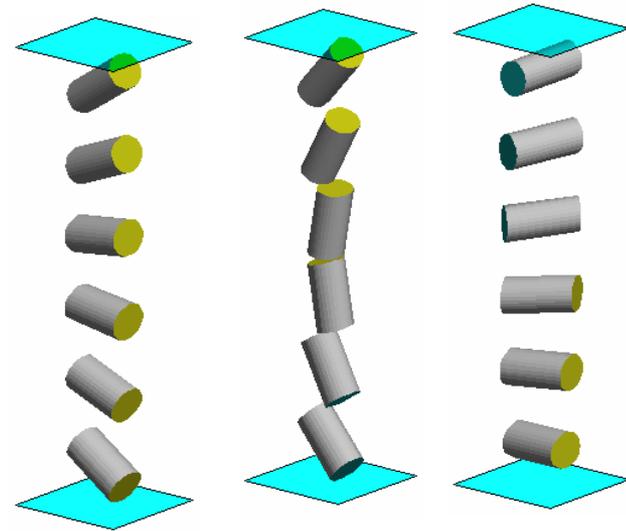
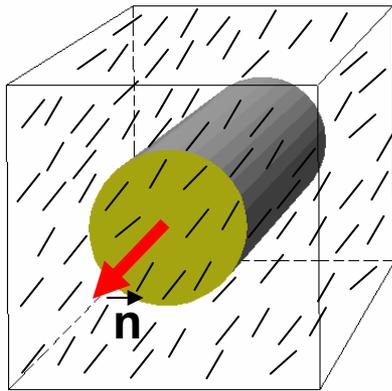


An example: molecule of pentyl-cyanobiphenyl.

Nematic phase in the temperature range from 22.5 °C to 35 °C

rod – like molecules

Ориентационный порядок в жидких кристаллах



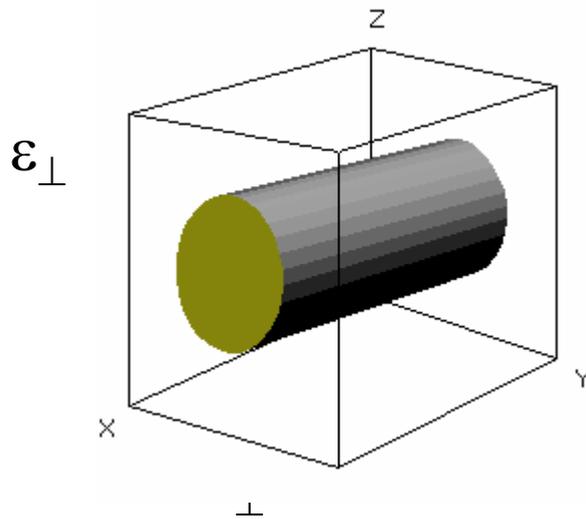
*In nematics the molecules are oriented along the preferred direction determined by the vector $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$, which is named as **director***

*There are three independent types of orientational deformations – **splay, bend and twist.***

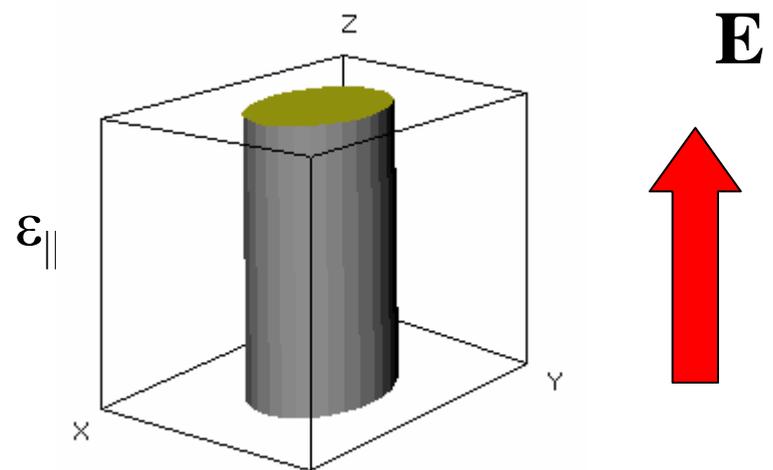
Ориентационные эффекты в жидких кристаллах

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ - dielectric anisotropy of liquid crystals that can exceed tens units

The field \mathbf{E} is switched off

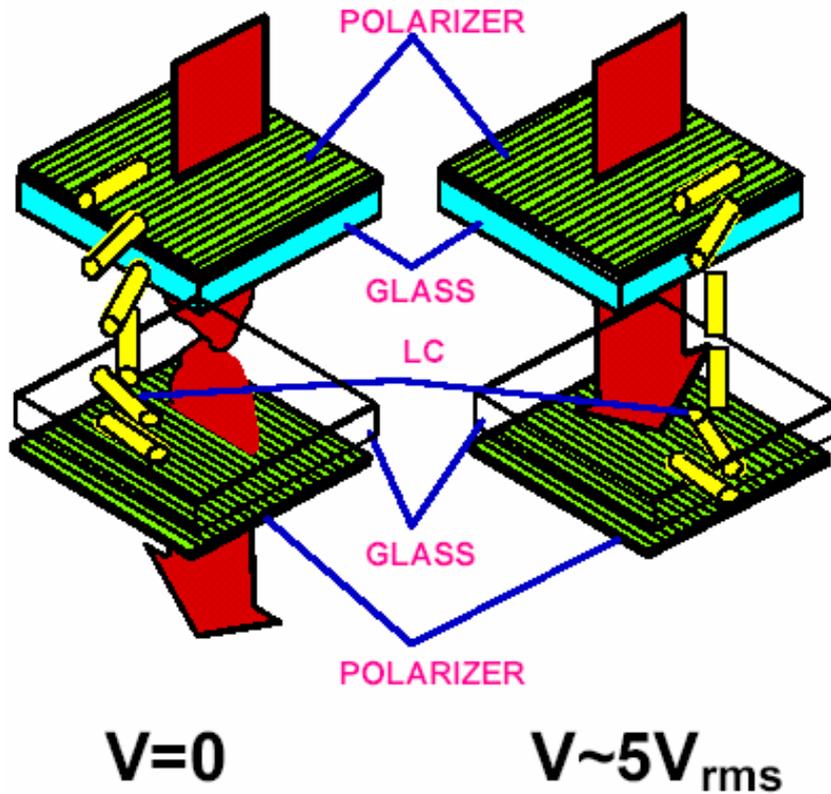


The field \mathbf{E} is switched on



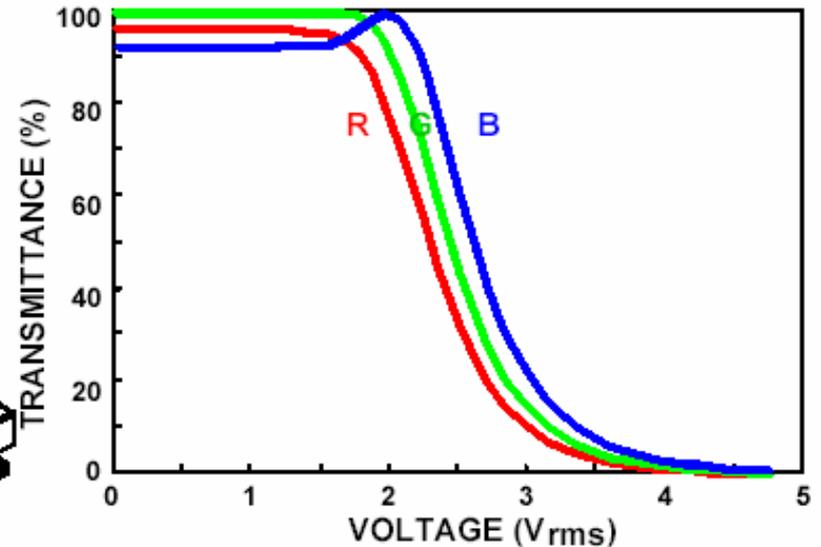
90° Twisted-Nematic Cell

LC Configuration



Polarization rotation effect

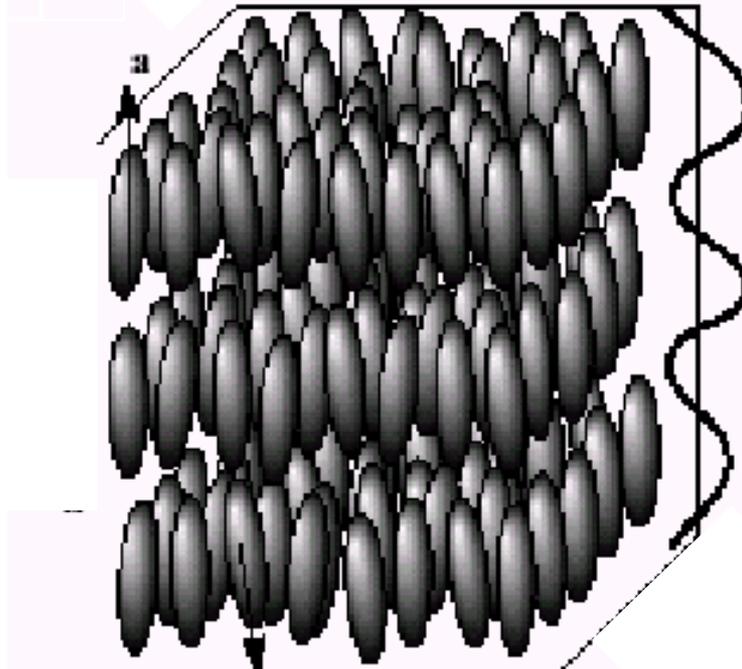
Electro-Optic Effect



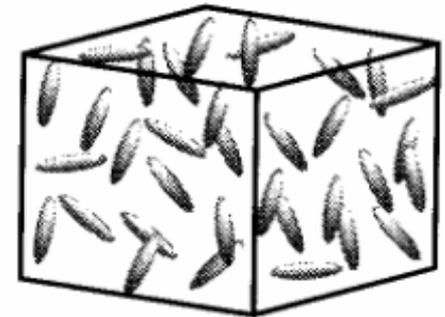
Schadt & Helfrich, APL 18, 127 (1971)

Смектическая (слоевая) фаза

1T3D

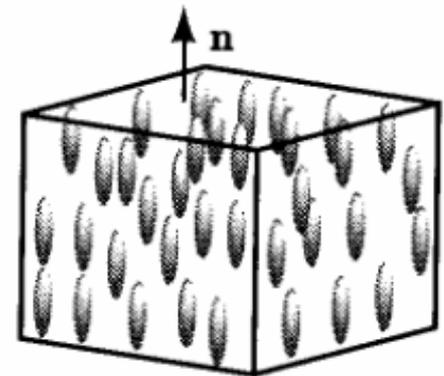


Изотропная фаза



(a)

Нематическая фаза



(b)

Одномерный (1D) трансляционный порядок в трехмерной среде (3D)

Содержание

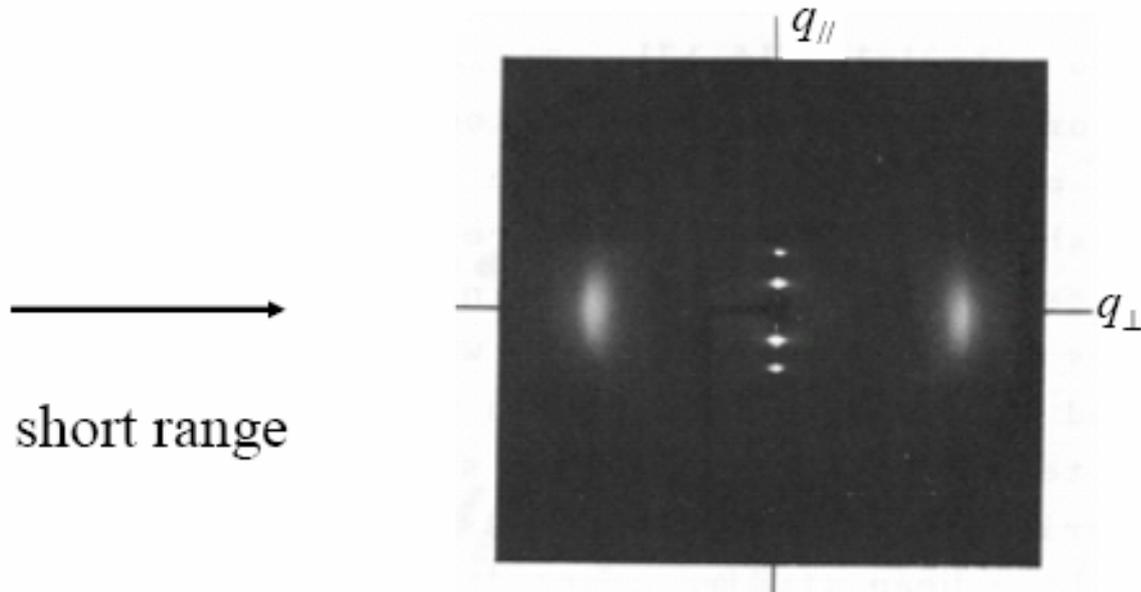
Жидкокристаллические (ЖК) фазы - обзор

Рентгеновские исследования жидких кристаллов

ЖК эластомеры – от порядка к беспорядку

ЖК гексатики – (?) Фазы с угловым порядком

Дальний и ближний порядок в смектических фазах ЖК

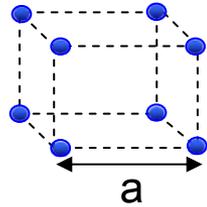


$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

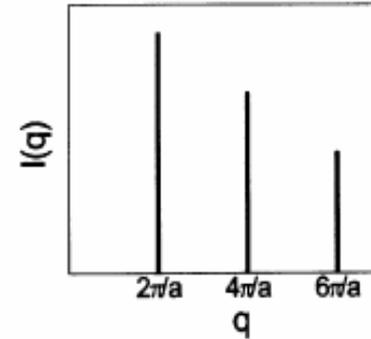
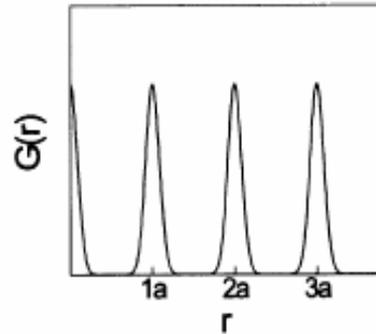
$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{Bragg - equation})$$

Позиционный порядок & рентгеновское рассеяние

3D translational order



long-range order (LRO)



$$G(r) = \text{const}$$

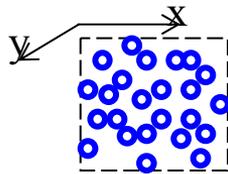
$$I(q) \propto \delta(q - q_0)$$

Bragg peaks

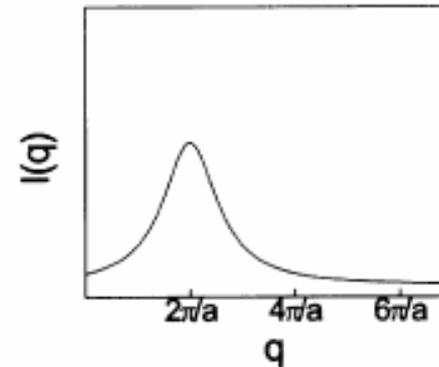
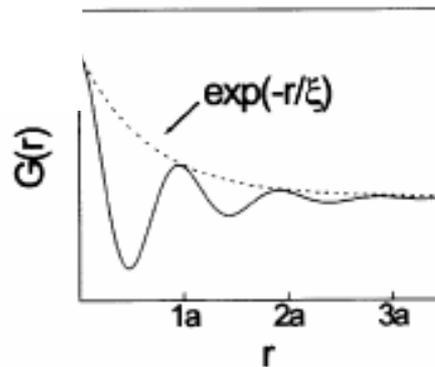
$$S(\mathbf{q}) \cong \int G(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Fourier transform

liquid-like order



short-range order (SRO)

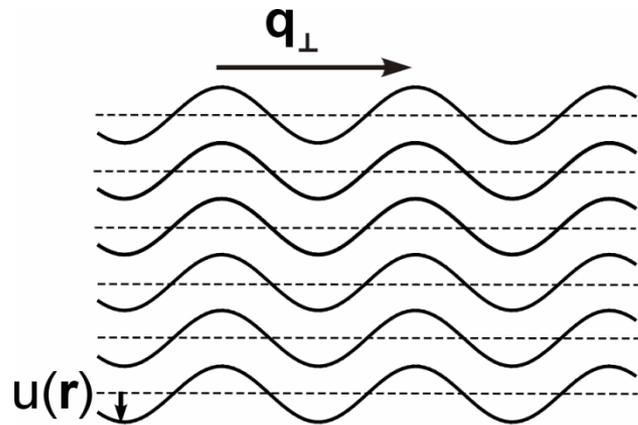


$$G(r) \sim \exp(-r/\xi)$$

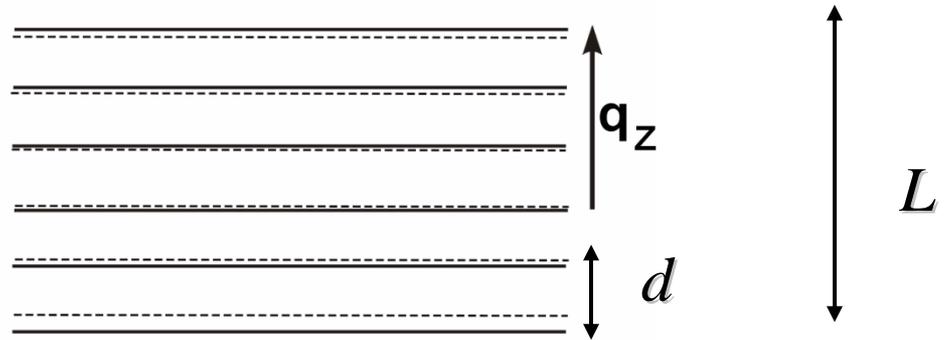
Lorentzian peak

$$I(q) \sim [1 + \xi^2(q - q_0)^2]^{-1}$$

Смектические жидкие кристаллы



Bend layers:
 $K \approx 10^{-11} \text{ N}$



Compression layers:
 $B \approx 10^7 \text{ N/m}^2$

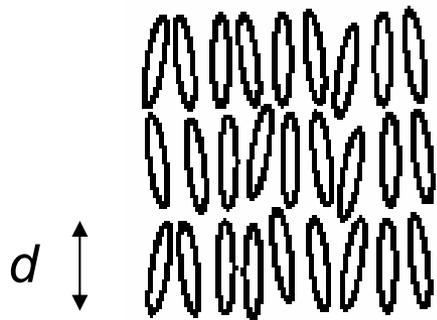
$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_B T}{8 \pi \sqrt{KB}} \ln \left(\frac{L}{d} \right)$$

Fluctuations destroy
 layer ordering for large L

Landau – Peierls theorem,
 1934, 1937

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle^{1/2} / d \approx 5 \text{ \AA} / 25 \text{ \AA} = 20\%$$

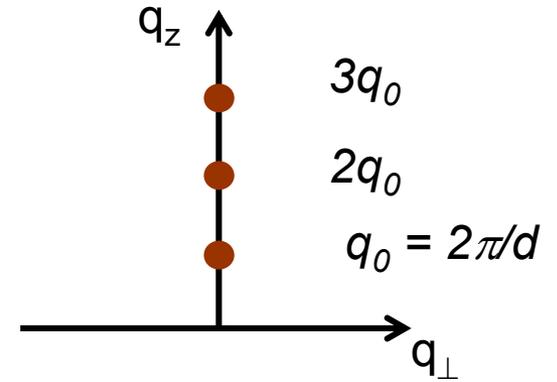
Профили рентгеновского рассеяния в смектиках



real space



*Fourier
transform*



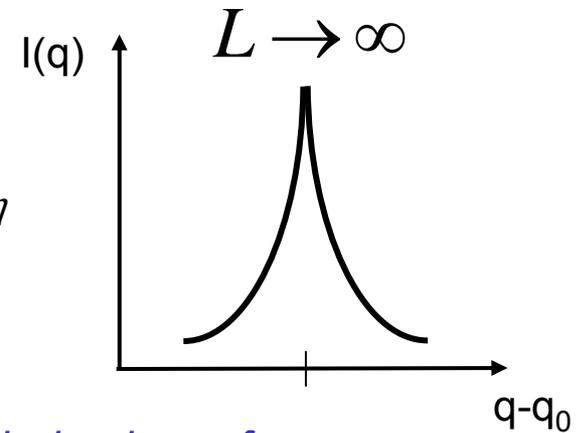
reciprocal space

$$S(\mathbf{q}) \cong \int G(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$G(r) \sim r^{-\eta}$$

*Caille correlation
function, 1972*

$$I(q) \propto (q - q_0)^{-2+\eta}$$

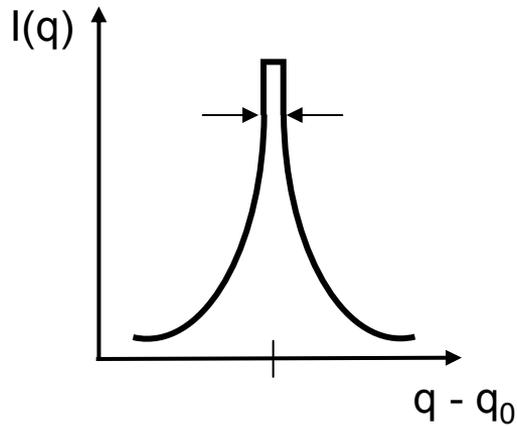


Quasi-long-range order

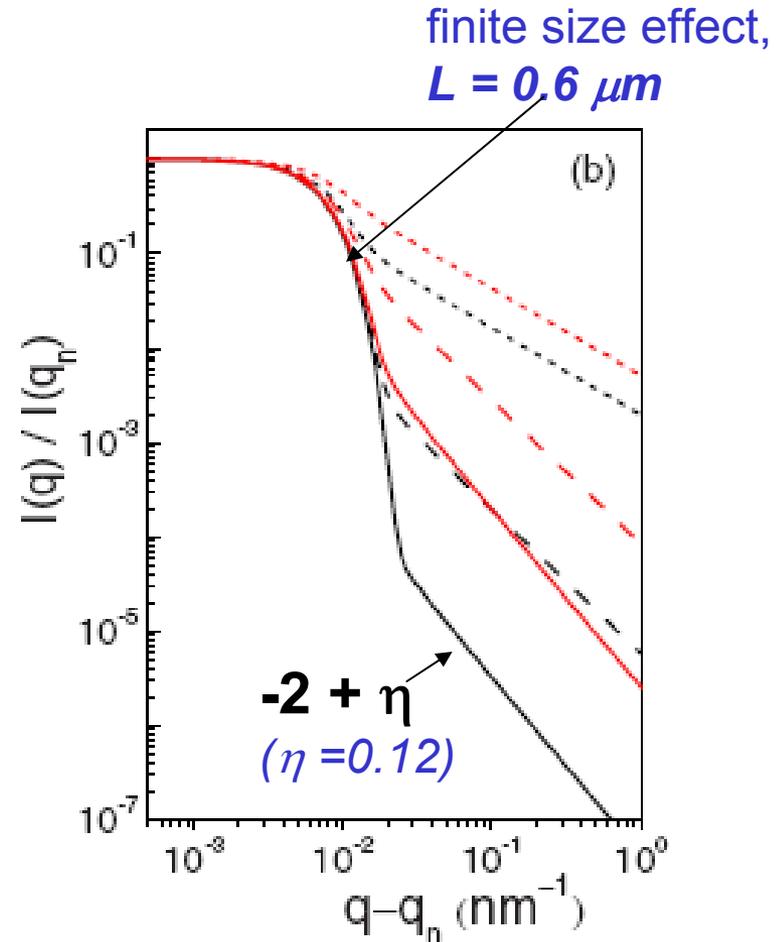
*Singular behaviour of
structure factor*

Анализ профилей рассеяния

$$FWHM \cong L^{-1}$$

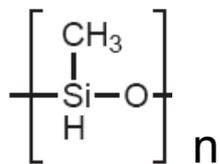


(quasi-Bragg peak)

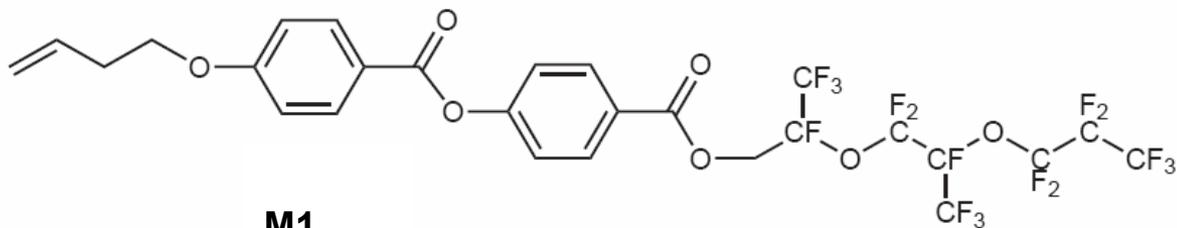


The deviation from the fall off of the diffuse scattering ($-2 + \eta$) is more pronounced for higher harmonics $\eta_n = n^2 \eta$

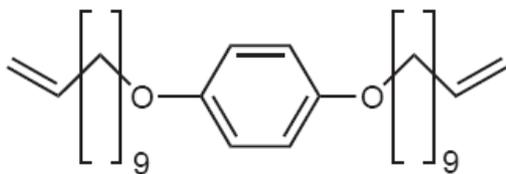
Жидкокристаллический эластомер (9% сшивок)



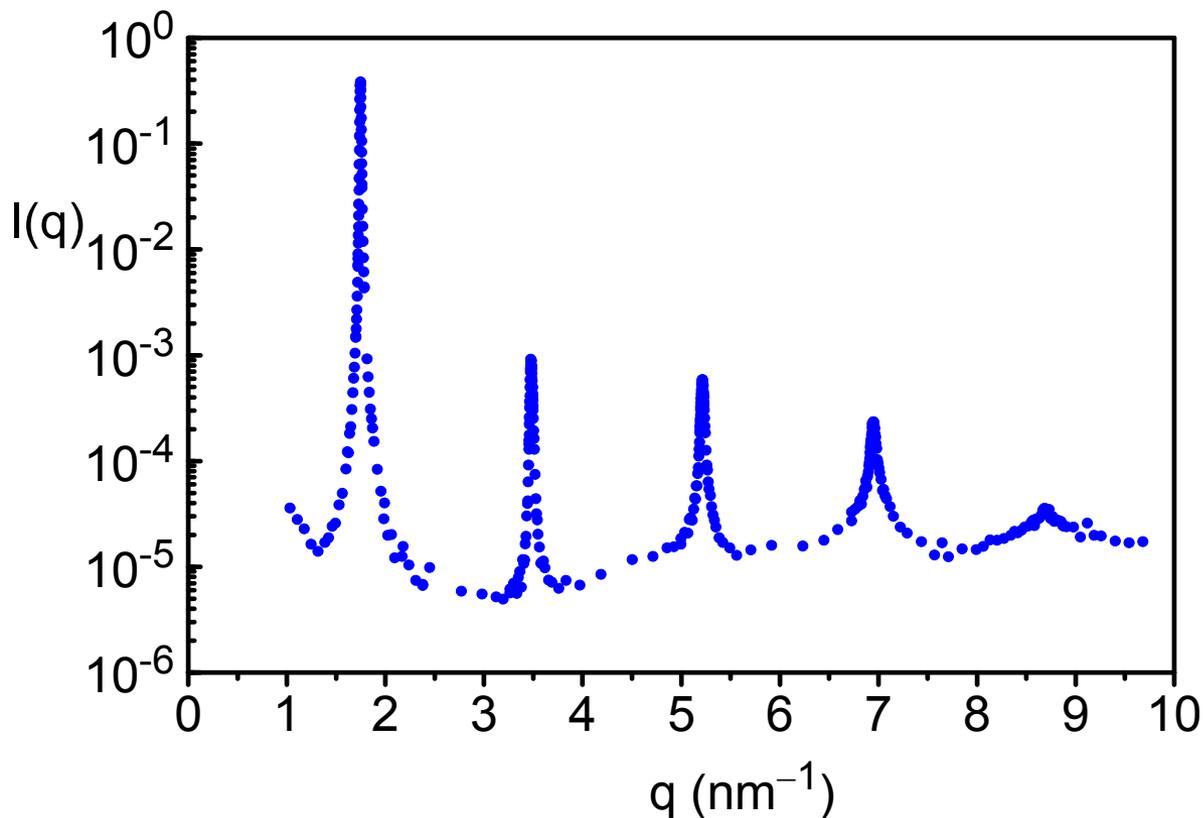
PHMS



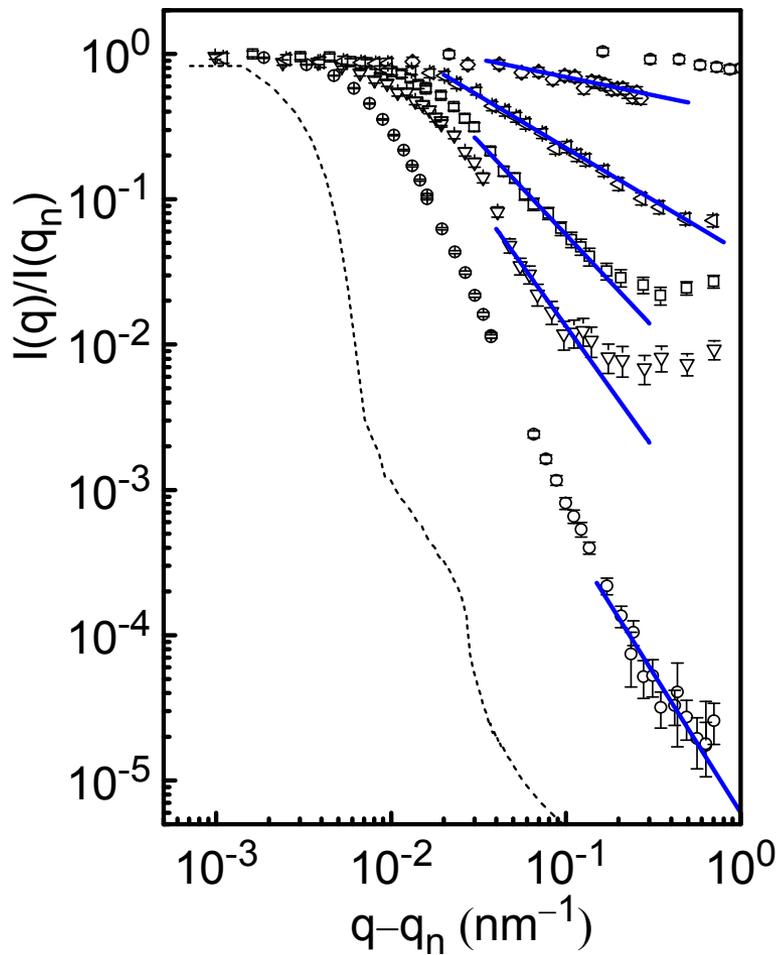
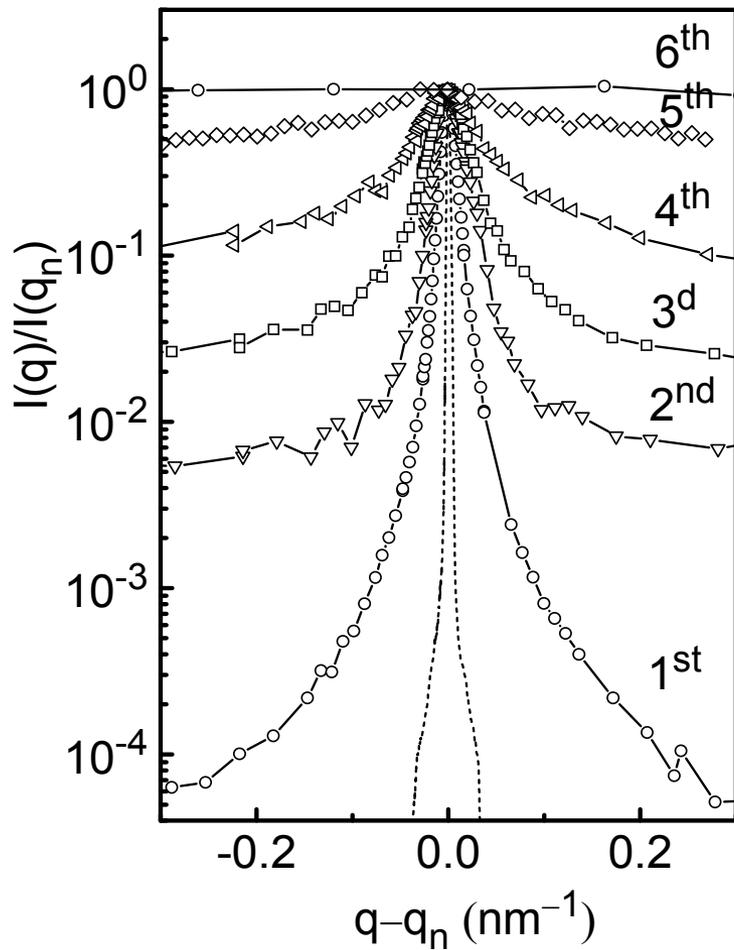
M1



V1



Профили рассеяния и “algebraic decay”



Decay in wings $(q - q_n)^{-2+n^2\eta}$ with $\eta \approx 0.08$

Содержание

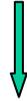
Жидкокристаллические (ЖК) фазы - обзор

Рентгеновские исследования жидких кристаллов

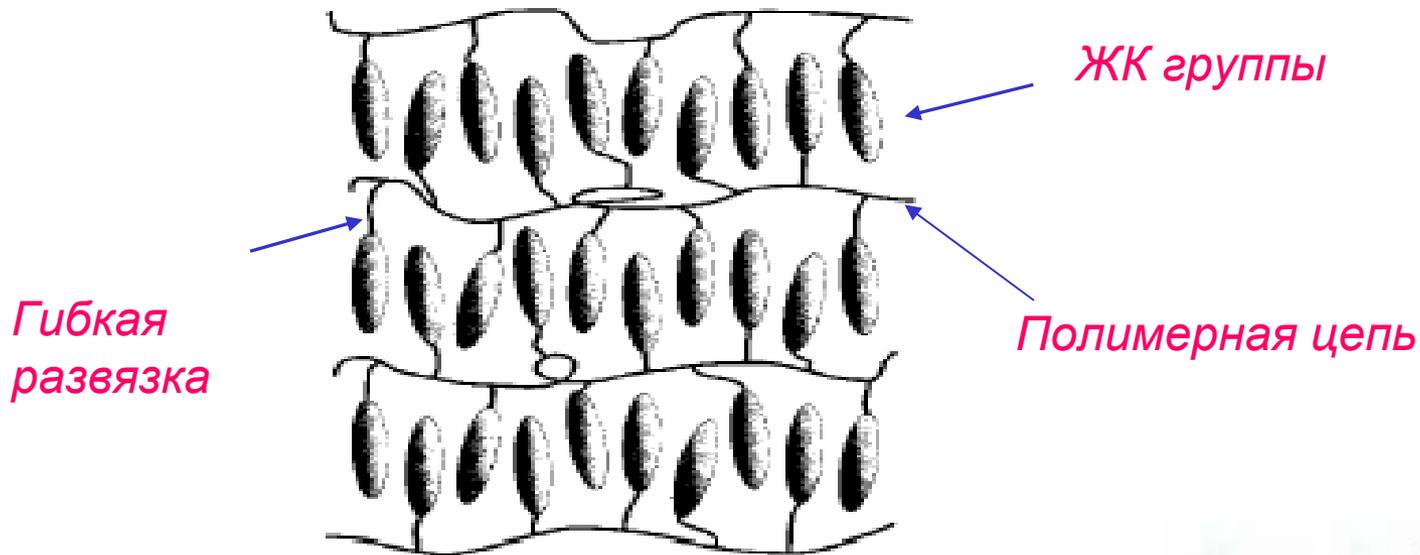
ЖК эластомеры – от порядка к беспорядку

ЖК гексатики – (?) Фазы с угловым порядком

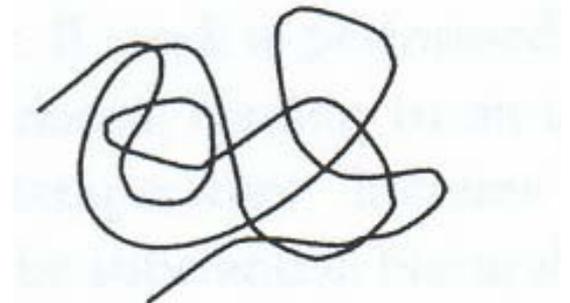
Жидкие кристаллы + полимеры?



Жидкокристаллические полимеры



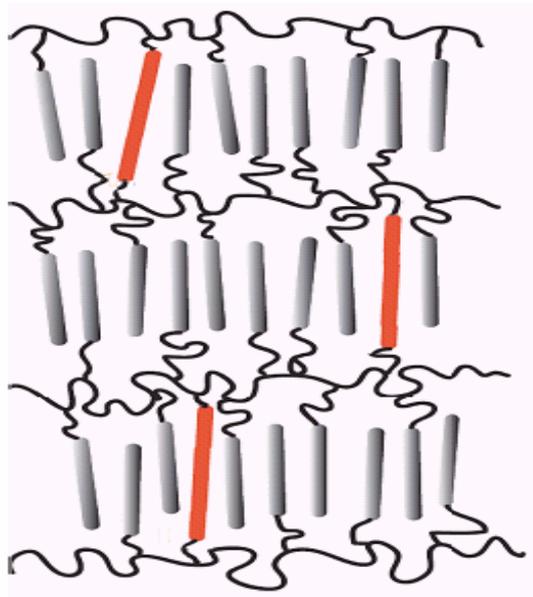
Вязкоупругое поведение - отсутствует
сопротивление сдвигу



Polymer backbone coiling
either in 3D or in 2D

ЖК эластомеры

Сшивки между полимерными цепями: конформационная подвижность + трехмерная сетка



Трехмерная (3D) полимерная сетка
-полимерный гель

Жидкое твердое тело!

Модуль сдвига:

Soft elasticity!



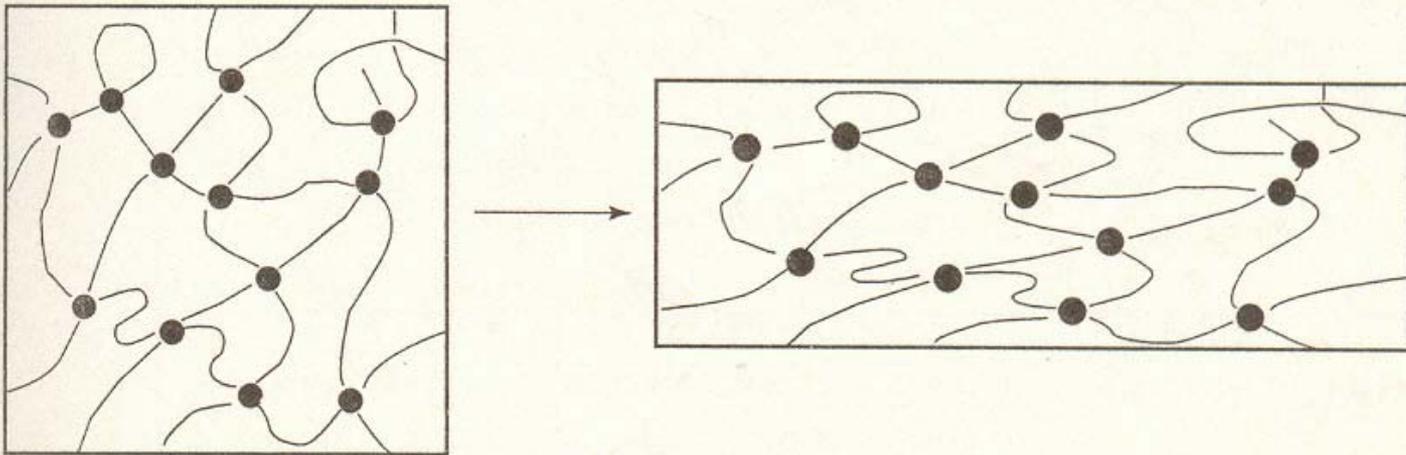
$$\mu = n_s k_B T \sim 10^4 - 10^6 \text{ Pa} \equiv \text{N/m}^2$$

n_s - концентрация
сшивок

Объемный модуль $\sim 10^{10} \text{ N/m}^2$

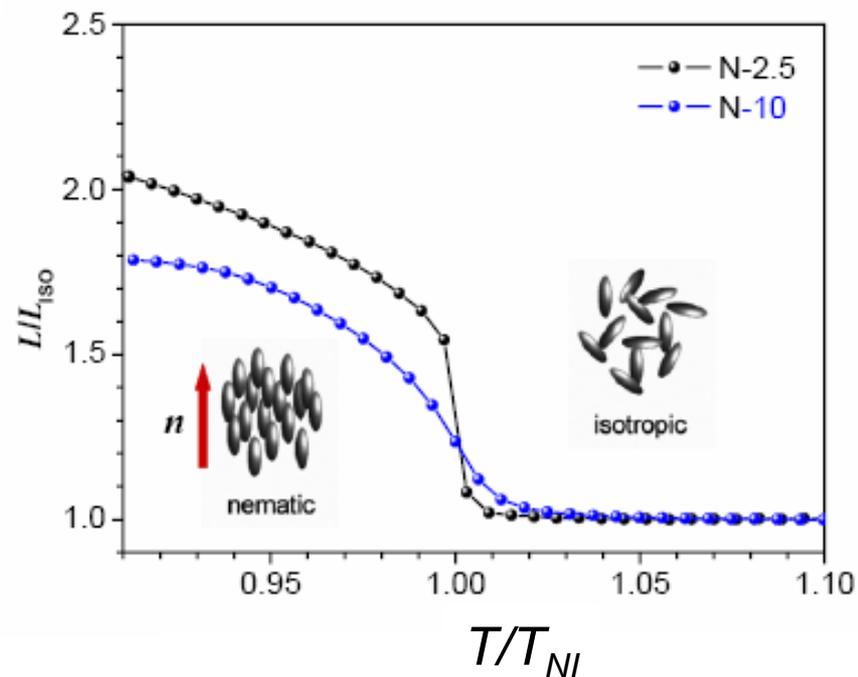
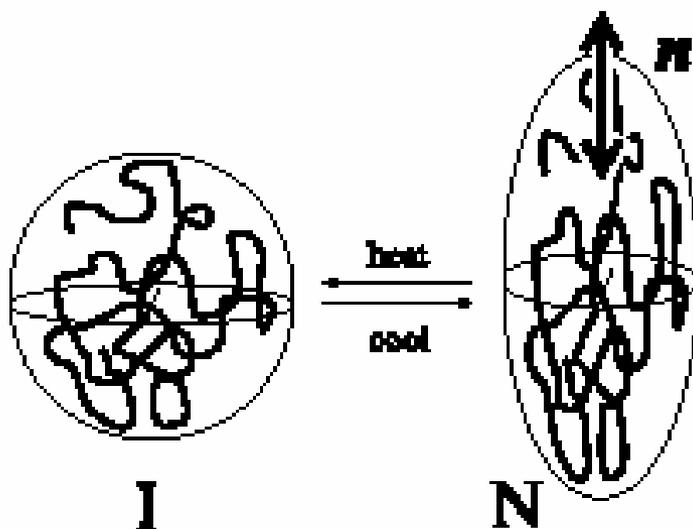
Polymer networks *(polymer gel)*

Highelasticity:
strains up to
 $\Delta L/L \approx 400\%$



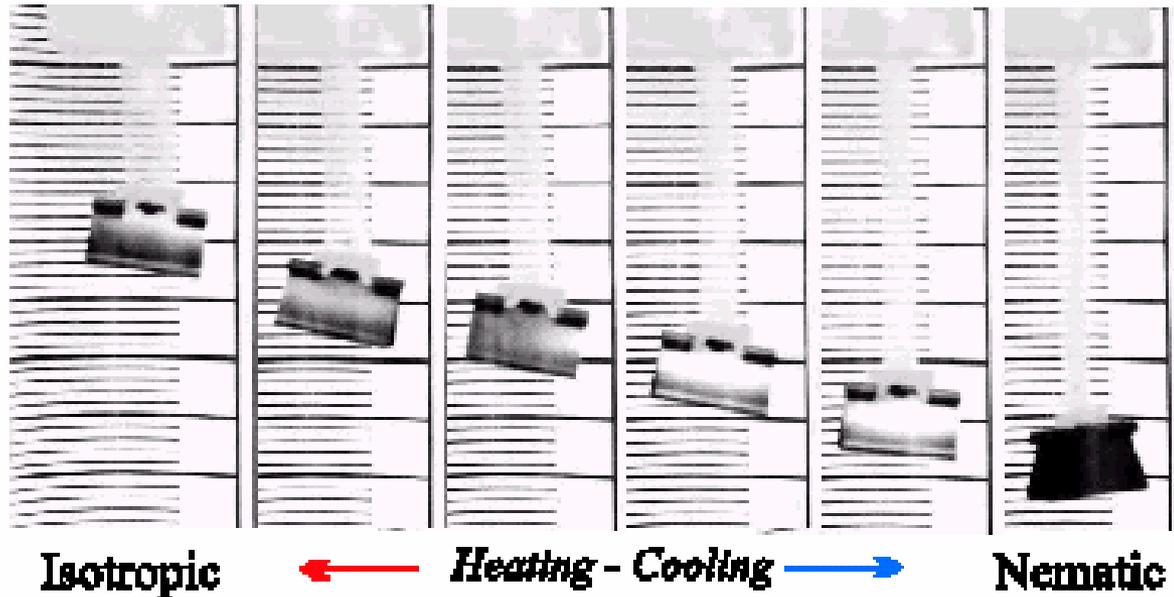
Molecular picture of highelastic deformation

Нематические эластомеры (1)



Полимерные цепи в среднем образуют сферический клубок в *изотропной фазе (I)* и вытянутый клубок при охлаждении в *нематическое (N)* состояние. Директор \mathbf{n} ориентирован вдоль длинной оси эллипсоида

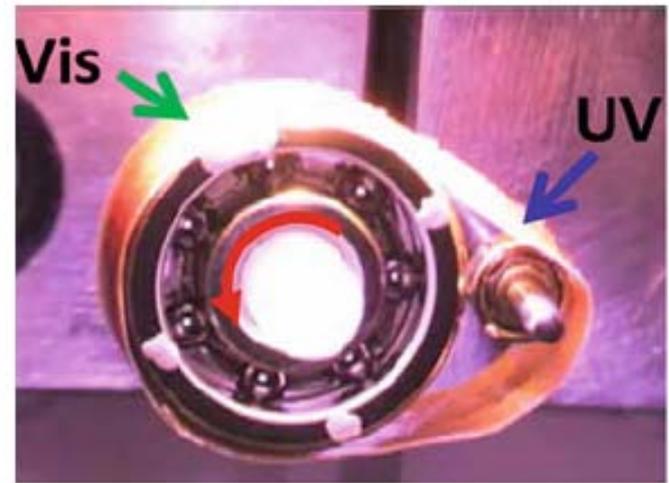
Нематические эластомеры (2)



A strip of nematic rubber extends and contracts according to its temperature. Note the scale behind the strip and the weight that is lifted!

ЖК эластомеры это **мягкие резины**, в которых составляющие молекулы ориентационно и трансляционно упорядочены.

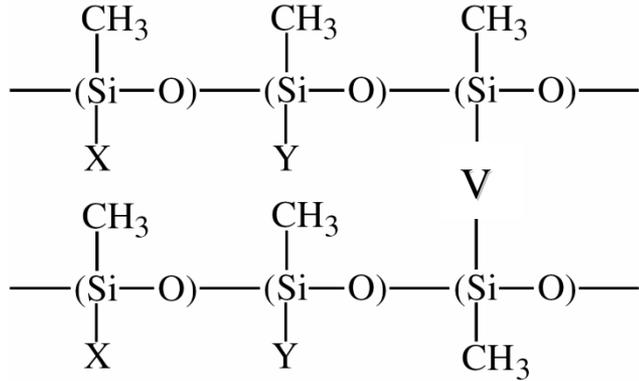
Полимерные сетки (гели) проявляют свойство **высокоэластичности**, и могут быть обратимым образом растянуты (сжаты) под действием слабых электрических и оптических полей.



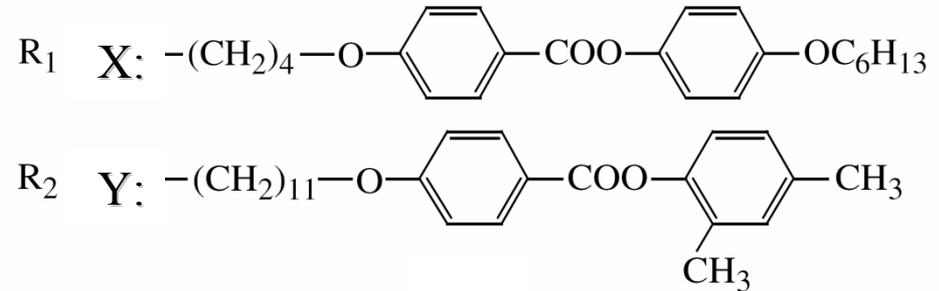
Возможные применения:

Термо- , опто- , электромеханические преобразователи (сенсоры, искусственные мускулы, актуаторы, микронасосы, медицинские микророботы)

Elastomer system

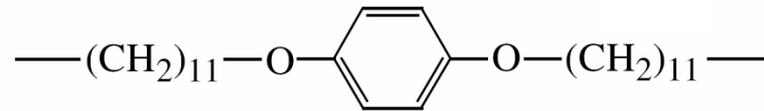


LC polysiloxanes

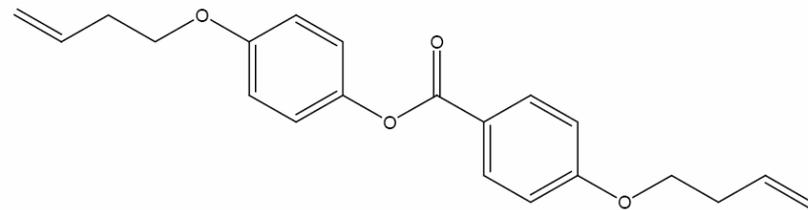


Variation nature crosslinker

V_1 (flexible)



V_8 (stiff)



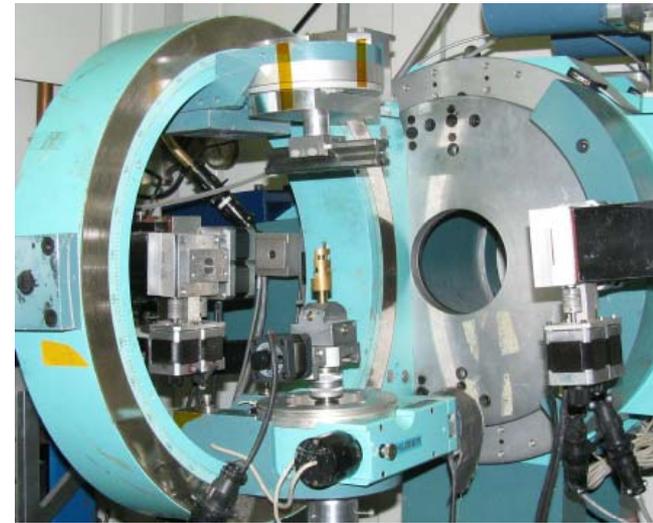
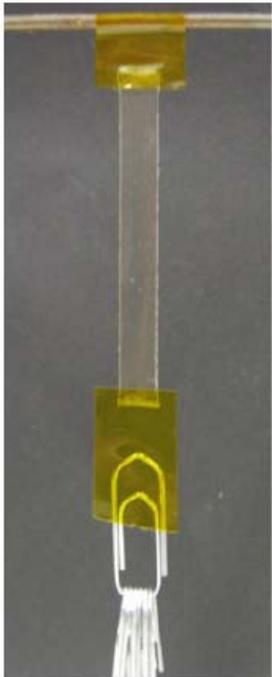
Nishikawa and Finkelmann,
Macromol. Rapid Commun.(1998)

Ряд принципиальных вопросов:

*Как полимерный гель
влияет на свойства
жидкого кристалла?*

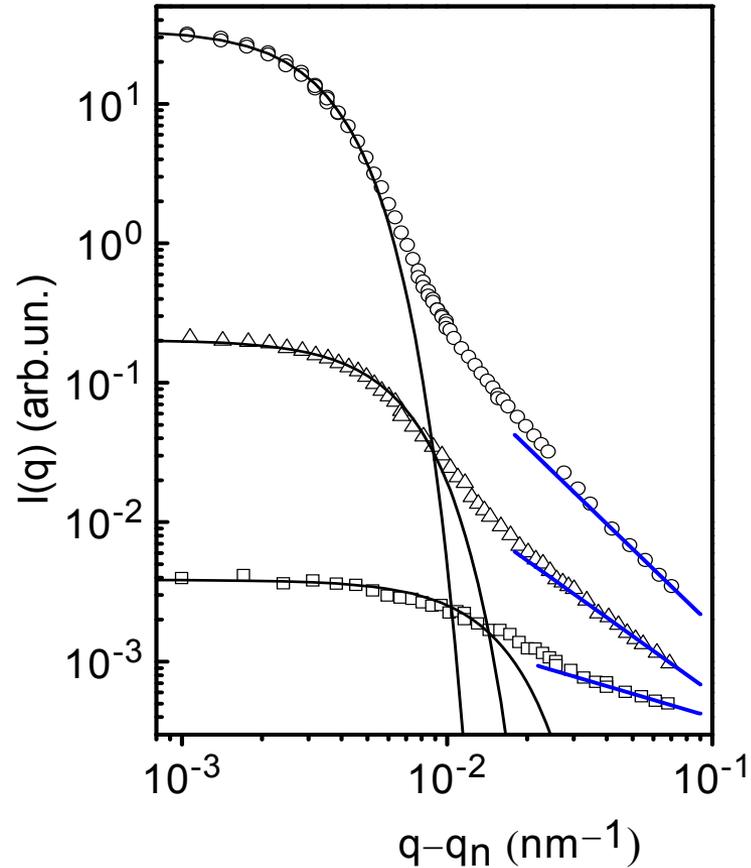
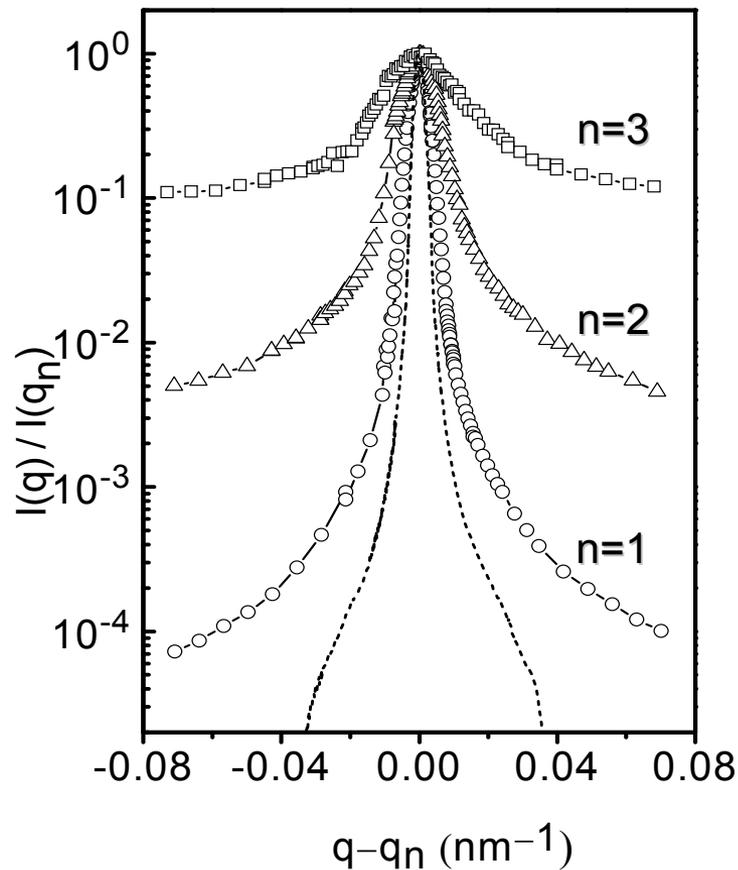
*Сохранится ли ЖК
фаза в эластомере
если сшивок станет
чересчур много?*

*Все ли полимерные
сшивки одинаковы?*



*Beamline X10a, NSLS,
Brookhaven, USA*

Кривые рентгеновского рассеяния для 10% сшивок (of elastomer with flexible cross-linker V1)

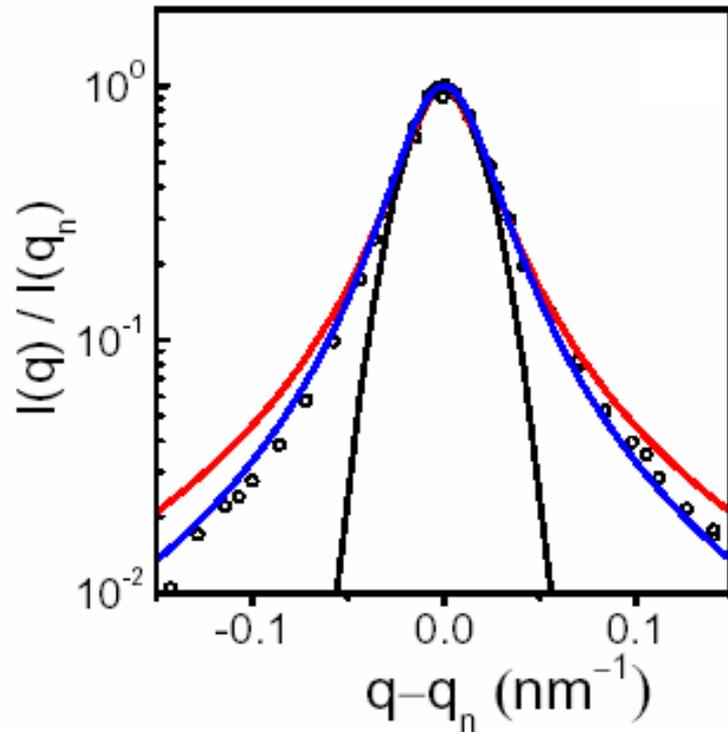


The systematic increase of the exponent η_n with n is well described by the scaling law $\eta_n/n^2 = \eta = 0.16 \pm 0.02$. The central part of the peak can be well approximated by a Gaussian

Lambrea, Ostrovskii, Finkelmann, de Jeu, PRL 93, 185702 (2004)

Профиль рентгеновского рассеяния для 20% сшивок

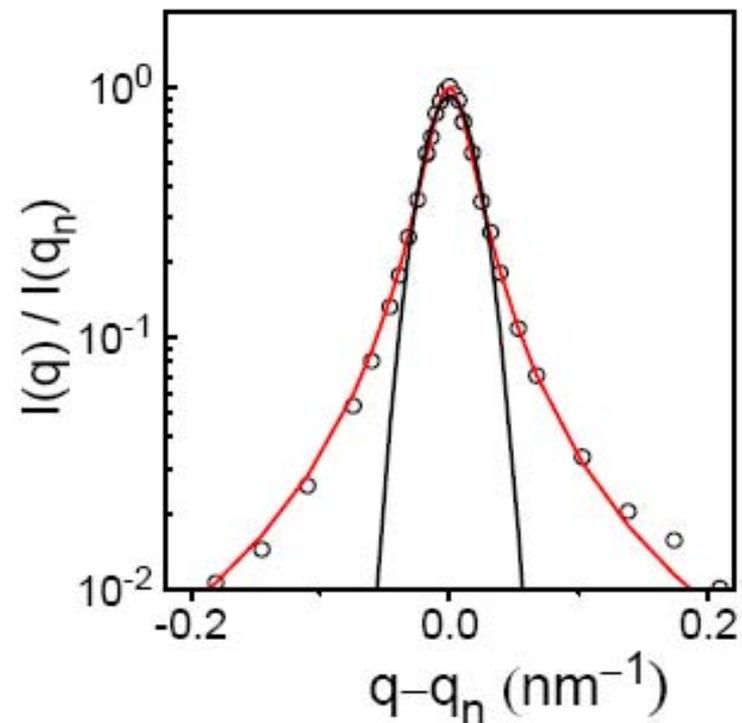
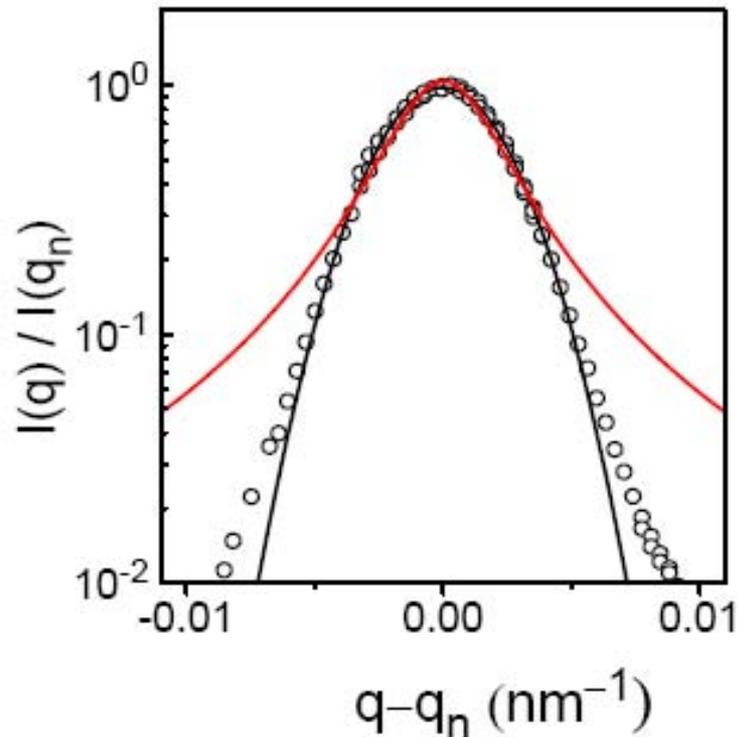
(of elastomer with flexible cross-linker V1)



red – Lorentzian fit;
black – Gaussian;
blue – stretched
Gaussian with $\beta=0.59$.

The intensity profile cannot be described by a Gaussian anymore, but fits to a Lorentzian with a correlation length $\xi \approx 45$ nm.

X-ray signature of long- and short-range order

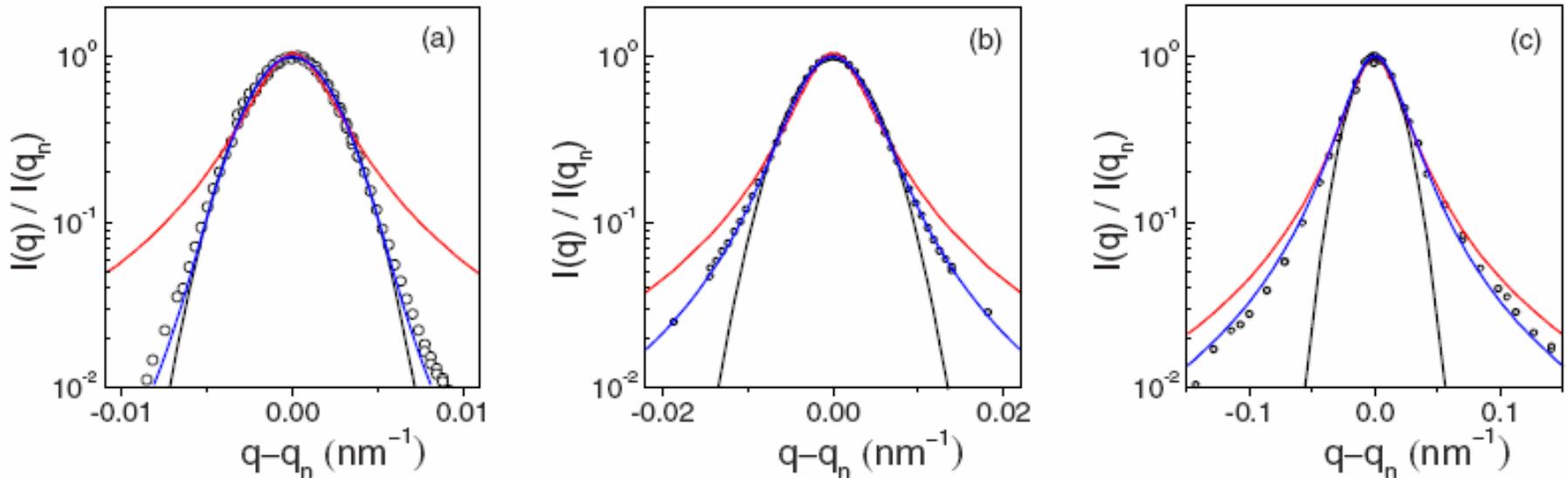


Black: Gaussian \rightarrow finite size

Red: Lorentzian \rightarrow finite correlation length

От порядка к беспорядку

(центральная часть профилей рассеяния)



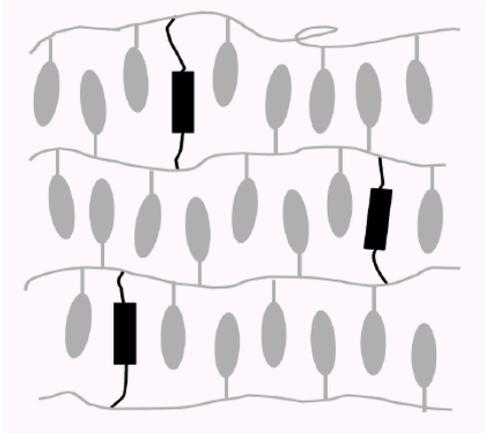
$$H(z) = \exp \left[-\frac{(\sigma_{\beta} z)^{2\beta}}{2\beta} \right].$$

Gaussian function for $\beta = 1$ and a simple exponential for $\beta = 0.5$, leading to a Gaussian and a Lorentzian lineshape, respectively.

Central part only of the first-order diffraction for $a-c = 0.1, 0.15,$ and $0.2,$ respectively. From outside to inside: Lorentzian fit; Gaussian; stretched Gaussian with $a-c = 0.96, 0.66,$ and $0.59,$ respectively.

Смектические эластомеры

(теоретическое рассмотрение)



Coupling of SmA elastic field to the random rubbery network



Suppression of thermal fluctuations

by pinning of smectic layers by crosslinks



Long-range order restored?

Order improvement

Quenched random disorder

?

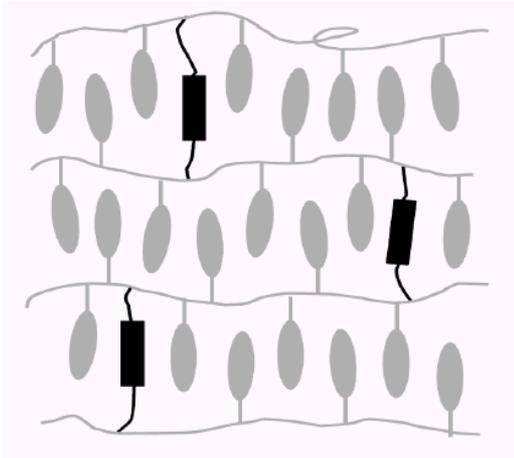
Terentjev, Warner, Lubensky, Europhys. Lett. 30, 343 (1995)

M. Warner and E.M. Terentjev, Liquid Crystal Elastomers, Ch. 12 (Oxford, 2003)

Замороженный случайный беспорядок

Quenched random disorder

*(should be destructive for 1D
smectic order)*



A.I. Larkin, *Sov Phys JETP* **31**, 784 (1970);

G. Blatter et al, *Rev Mod Phys.*, **66**, 1125 (1994);

P.D. Olmsted, E.M.Terentjev, *Phys Rev E* **53**, 2444 (1996);

T. Bellini, L. Radzihovsky, J. Toner and N.A. Clark, *Science*, **294**, 1074 (2001);

L.Radzihovsky, J. Toner, *Phys Rev B* **60**, 206 (1999)

At large enough length scales even **weak disorder** can destroy translational order

Examples:

Pinning of an Abrikosov flux vortex lattice by impurities

Disordered Ising magnet

Superfluid transitions in helium in aerogels

Phase transitions in confined smectic liquid crystals

Заключение, (но лекция продолжается)

ЖК эластомеры представляют собой сравнительно новую, интенсивно развивающуюся область исследований. Многие фундаментальные проблемы ждут своих экспериментальных исследований и теоретического осмысления.

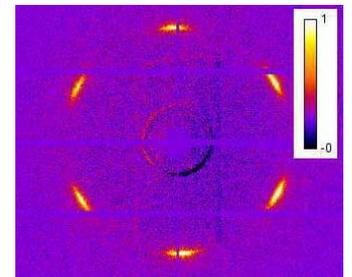
Содержание

Жидкокристаллические (ЖК) фазы - обзор

Рентгеновские исследования жидких кристаллов

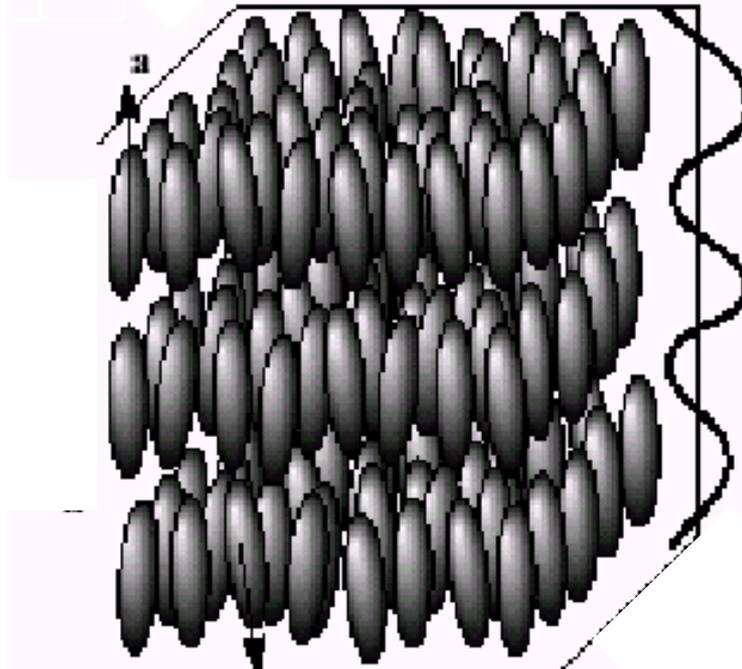
ЖК эластомеры – от порядка к беспорядку

ЖК гексатики – (?) Фазы с угловым порядком

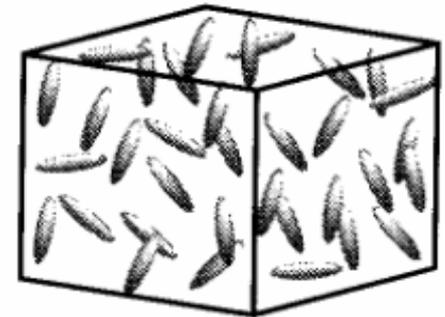


Смектическая (слоевая) фаза

1T3D

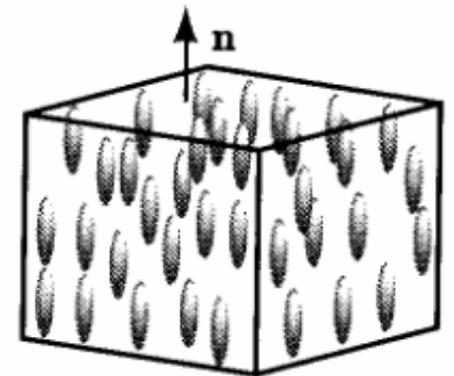


Изотропная фаза



(a)

Нематическая фаза

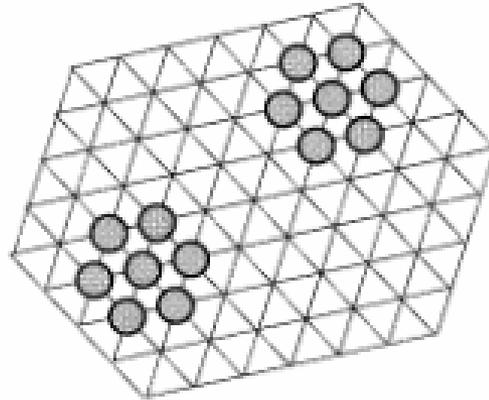


(b)

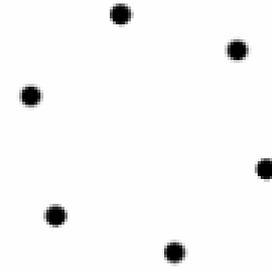
Одномерный (1D) трансляционный порядок в трехмерной среде (3D)

Кристаллы (а) и гексатики (b)

$$\rho(\mathbf{r}) ; n(\mathbf{r})$$

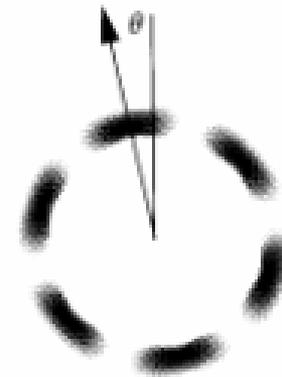
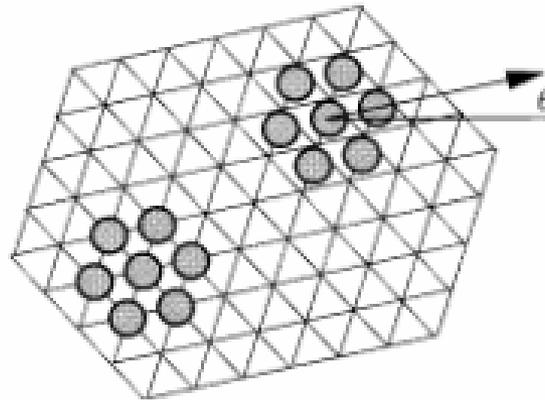


(a)



$$\langle \rho(0) \rho(\mathbf{r}) \rangle$$

$$\langle \theta(0) \theta(\mathbf{r}) \rangle$$



(b)

Проекции молекул на плоскость
треугольной решетки

Картини рентгеновского
рассеяния

Гексатики: теория и эксперимент (теория двумерного плавления)

Berezinskii (1972) и Kosterlitz&Thoules (1973)

*Theory for transitions in XY models- topological defects –vortices;
2D superfluids and superconductors*

Halperin, B. I., and D. R. Nelson, 1978, Phys. Rev. Lett. 41,121

Phase transition between *a two-dimensional (2D)* crystal and a liquid phase can proceed through an intermediate *hexatic phase*. They propose specific melting mechanism: *the unbinding of dislocation pairs into free dislocations*.

Эксперименты:

2D и 3D слоевые молекулярные системы типа смектических жидких кристаллов (ЖК);

2D: electrons at the surface of helium;

charged polymer colloids.

Дифракция электронов от свободно подвешенных смектических пленок 40.8 толщиной в 10 слоев

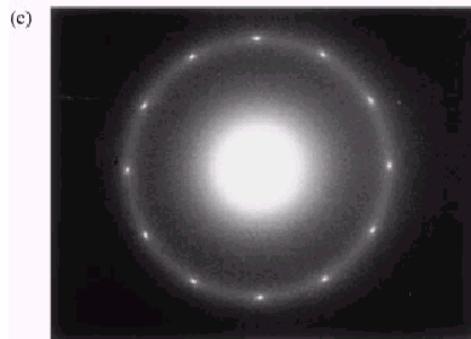
T = 63.5 °C
SmA membrane



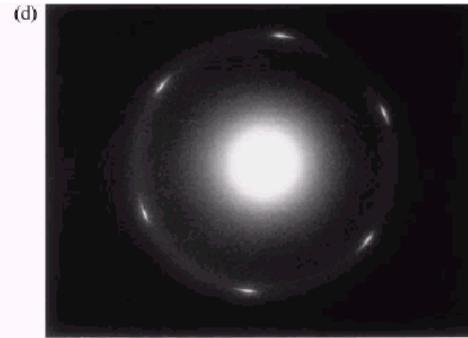
T = 58.5 °C
Top layer SmB
Inner layers SmA



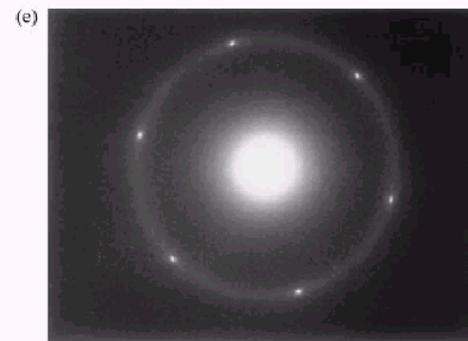
T = 51.5 °C
Top layer CrB
Inner layers SmA



T = 50.5 °C
Top layer CrB
Second top layer SmB
Inner layers SmA



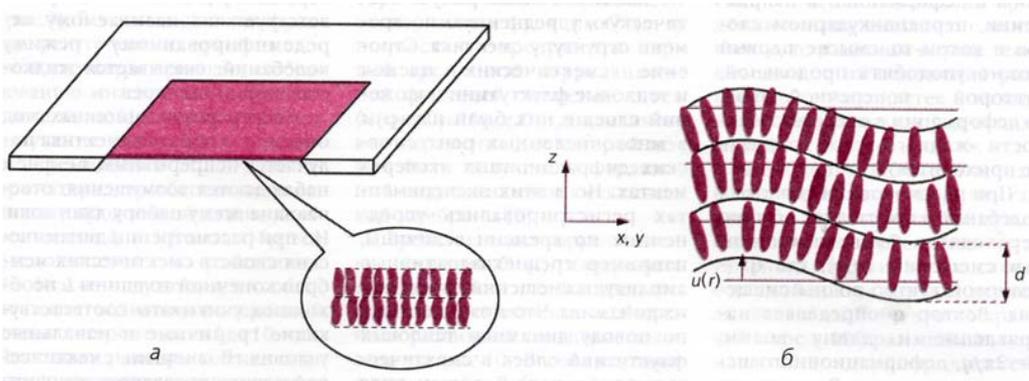
T = 50.2 °C
Two top layers CrB
Inner layers SmA



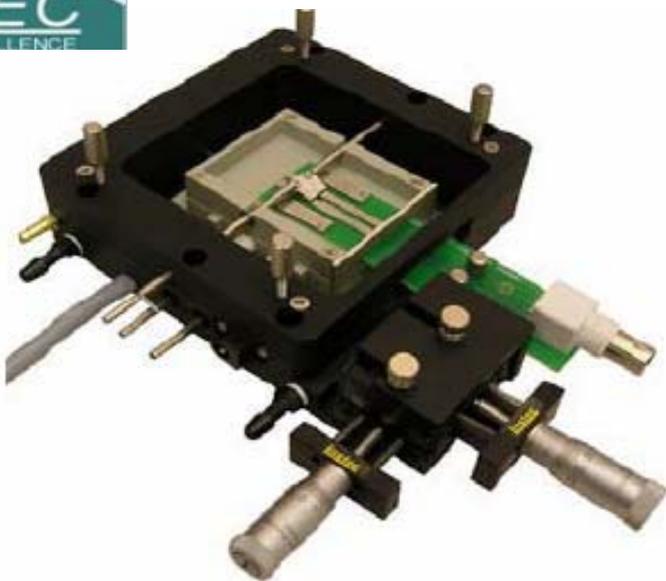
T = 48 °C
CrB membrane



Гексатические и смектические мембраны (свободно подвешенные пленки)

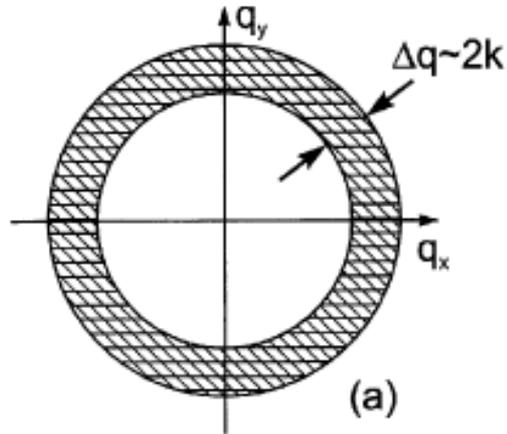


Смектические мембраны не имеют подложек и их толщина может варьироваться от двух до многих тысяч слоев

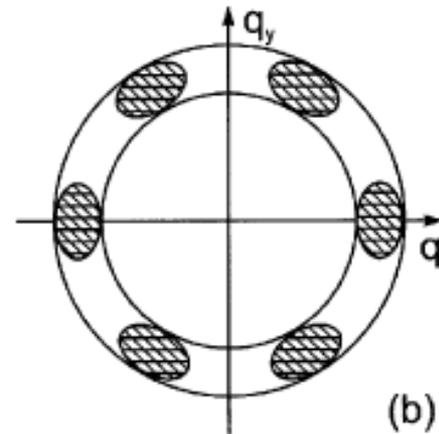


AVANTES

Картинны рентгеновского рассеяния в плоскости смектичекских слоев



(a) isotropic smectic layers



(b) bond-orientational (hexatic) ordering

$$S(q_{\perp}) = \langle |\rho(\mathbf{q}_{\perp})|^2 \rangle \sim [(q_{\perp} - q_{\perp 0})^2 + k^2]^{-1}$$

$$G(r_{\perp}) \sim r_{\perp}^{-1} \exp(-kr_{\perp})$$

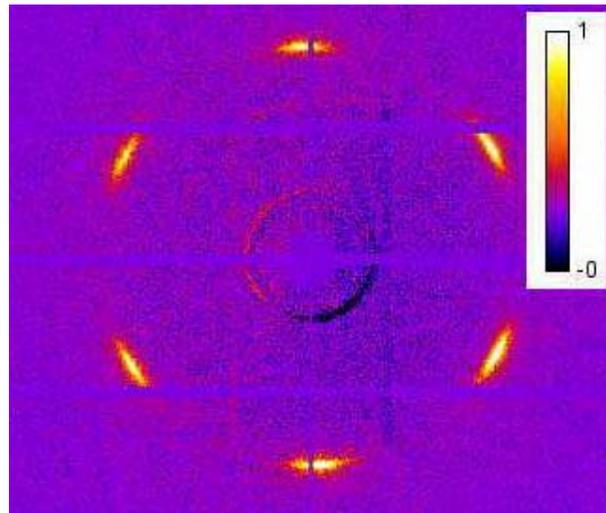
$$S(q_{\perp}) \sim [(q_{\perp} - q_{\perp 0})^2 + k^2]^{-1/2}$$

$$S(\chi) = \sum_n C_{6n} \cos(6n\chi),$$

$$C_{6n} = C_6^{\sigma_n} \text{ with } \sigma_n = n + \lambda n(n-1)$$

C_{6n} – hexatic order parameters

*Эксперименты с гексатиками
на станции P10 кольца PETRA III
(Февраль 2013)*



Angular x-ray cross-correlation analysis (XCCA)

Этот метод позволяет определять параметры угловых корреляций в кристаллах и жидкостях. Он основан на Фурье анализе угловой кросс-корреляционной функции интенсивности.

Intensity cross-correlation function (CCF):

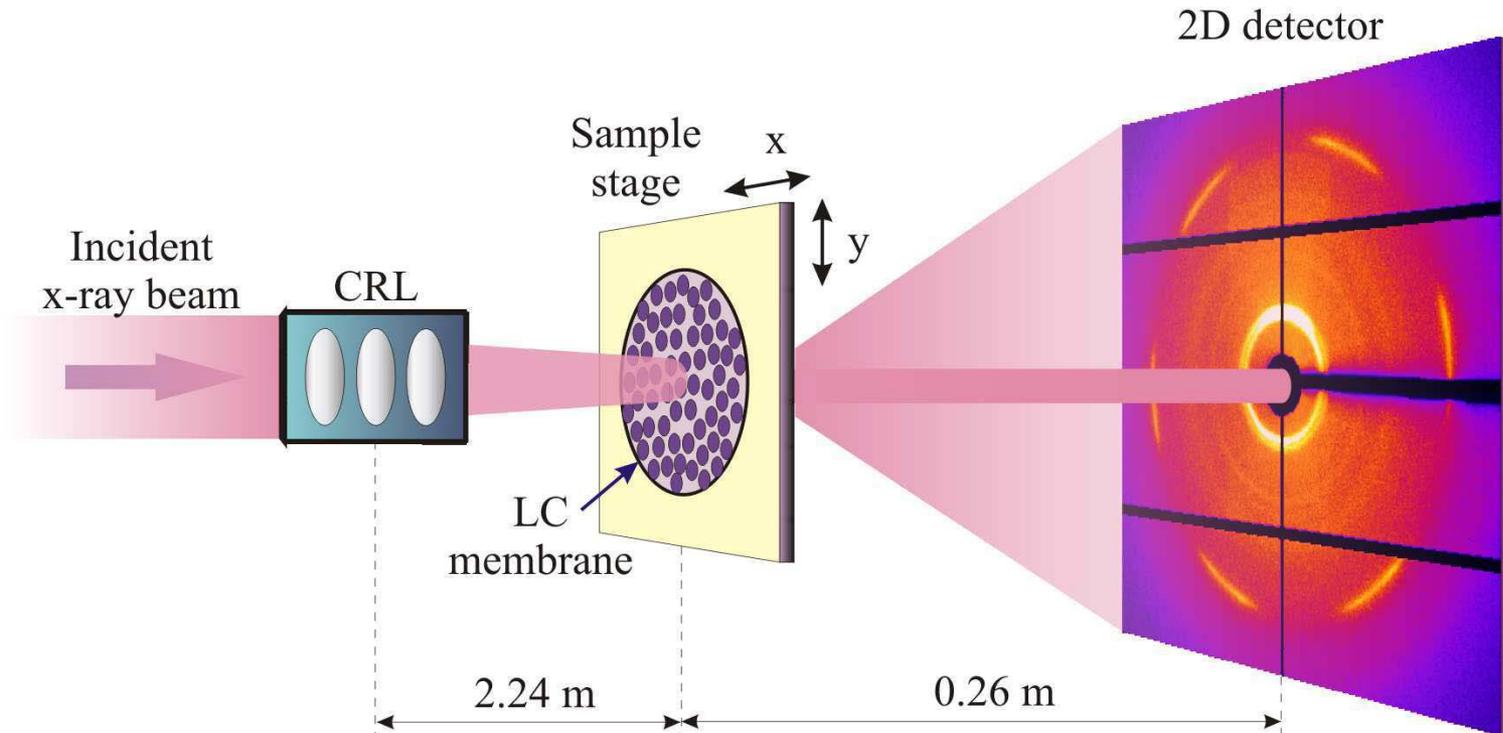
$$C(q, \Delta) = \langle I(q, \varphi) I(q, \varphi + \Delta) \rangle_{\varphi}$$

Δ is the angular coordinate, φ denotes the angular average around a ring of radius q

[1] M. Altarelli, R.P. Kurta and I.A. Vartanyants, Phys. Rev. B. **82**, 104207 (2010).

[2] R.P. Kurta, M. Altarelli, E. Weckert and I.A. Vartanyants, Phys. Rev. B. **85**, 184204 (2012).

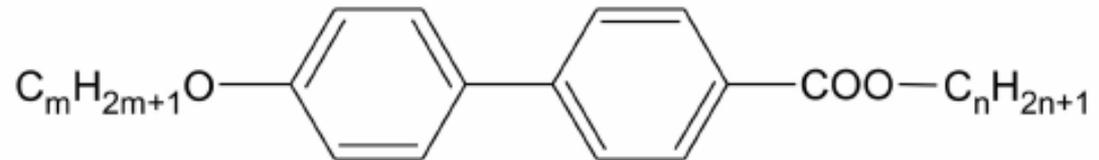
Геометрия дифракционного эксперимента



The q range of interest is around 14 nm^{-1} ; the x-ray energy is 13 keV ;
The beam size is of $3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}^2$ by using few sets of *Be compound refractive lenses*; The flux is of the order of 10^{11} photon/s

LC compounds with intermediate hexatic phase

nmOBC



3(10)OBC: Cr 40 Sm-B 68 Sm-A 100 I

46OBC: Sm-B 67 Sm-A 92 I

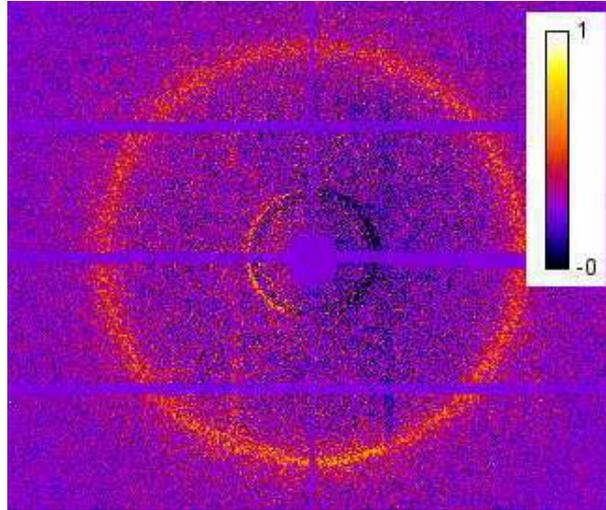
65OBC: Cr-E 61 Sm-B 67 Sm-A 85 I

75OBC: Cr-E 59 Sm-B 67 Sm-A 81 I

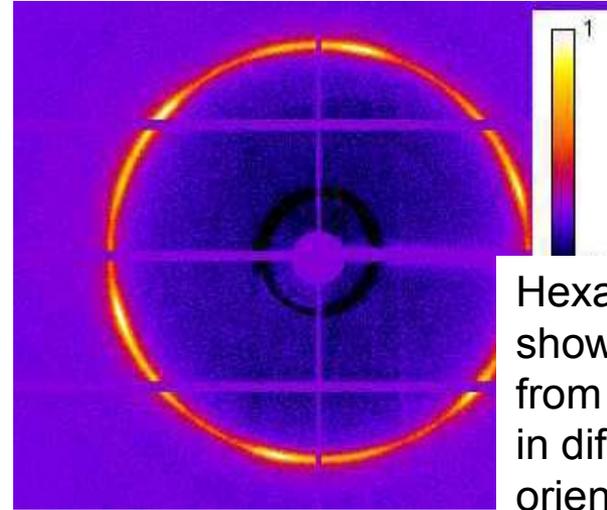
75OBC Cr E - 59 °C - Hexatic (Sm B)- 64.5 °C-Sm A

Типичные дифракционные картины, полученные в смектических мембранах при различных температурах

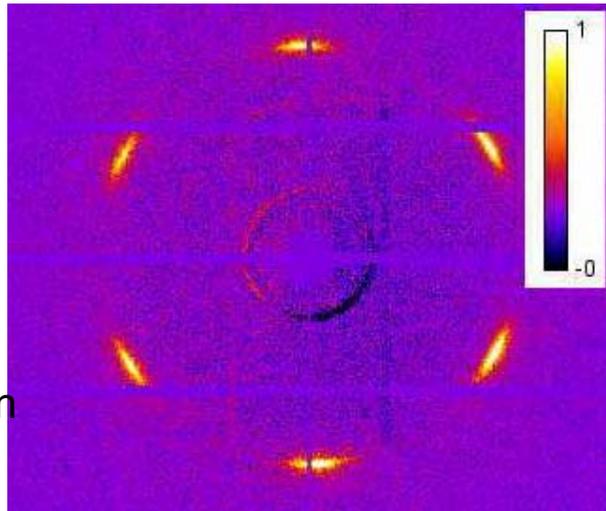
Smectic phase
with a scattering
ring at
 $q_0 \approx 14 \text{ nm}^{-1}$



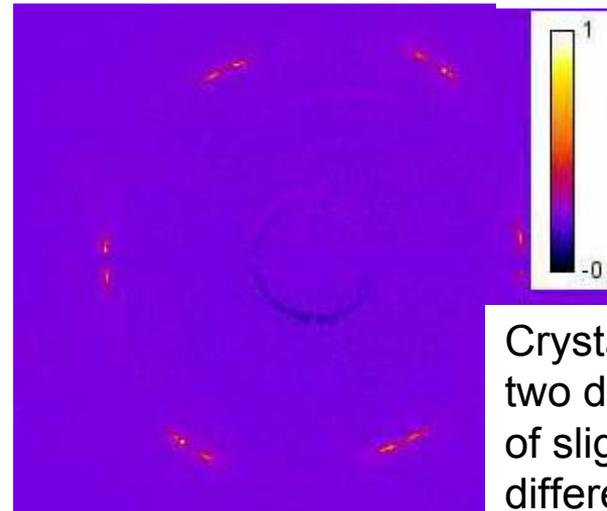
Hexatic phase
showing scattering
from few domains
in different
orientations

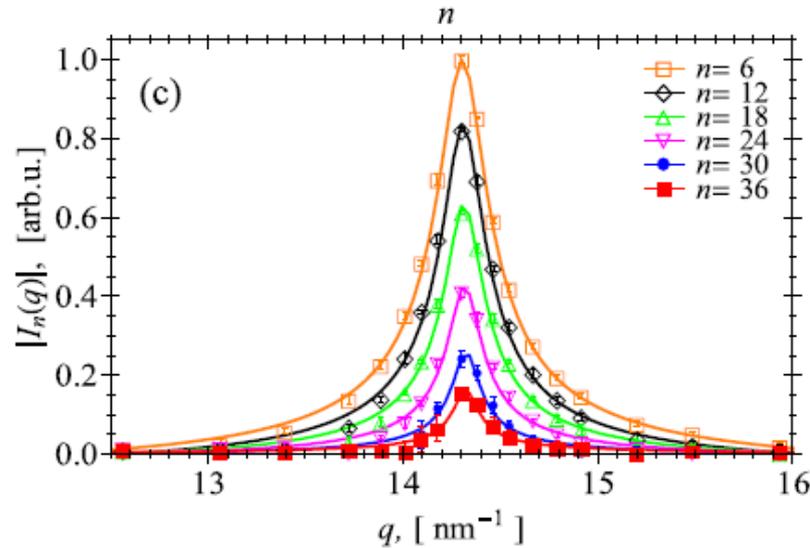
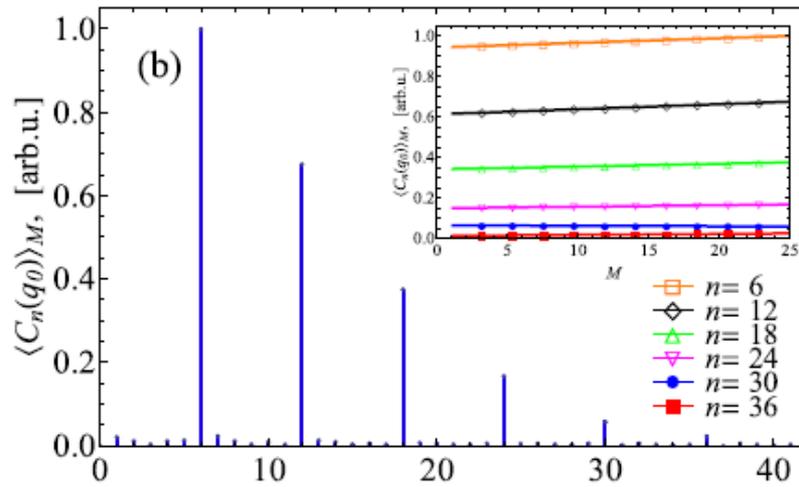
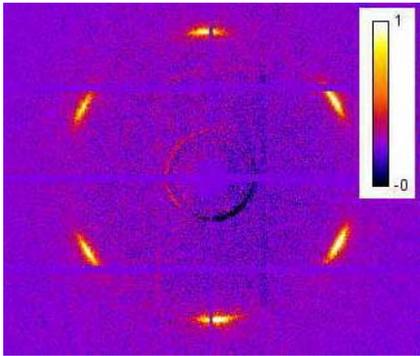


Hexatic phase
with a six-fold
symmetry typical
for a single domain



Crystal with
two domains
of slightly
different orientation





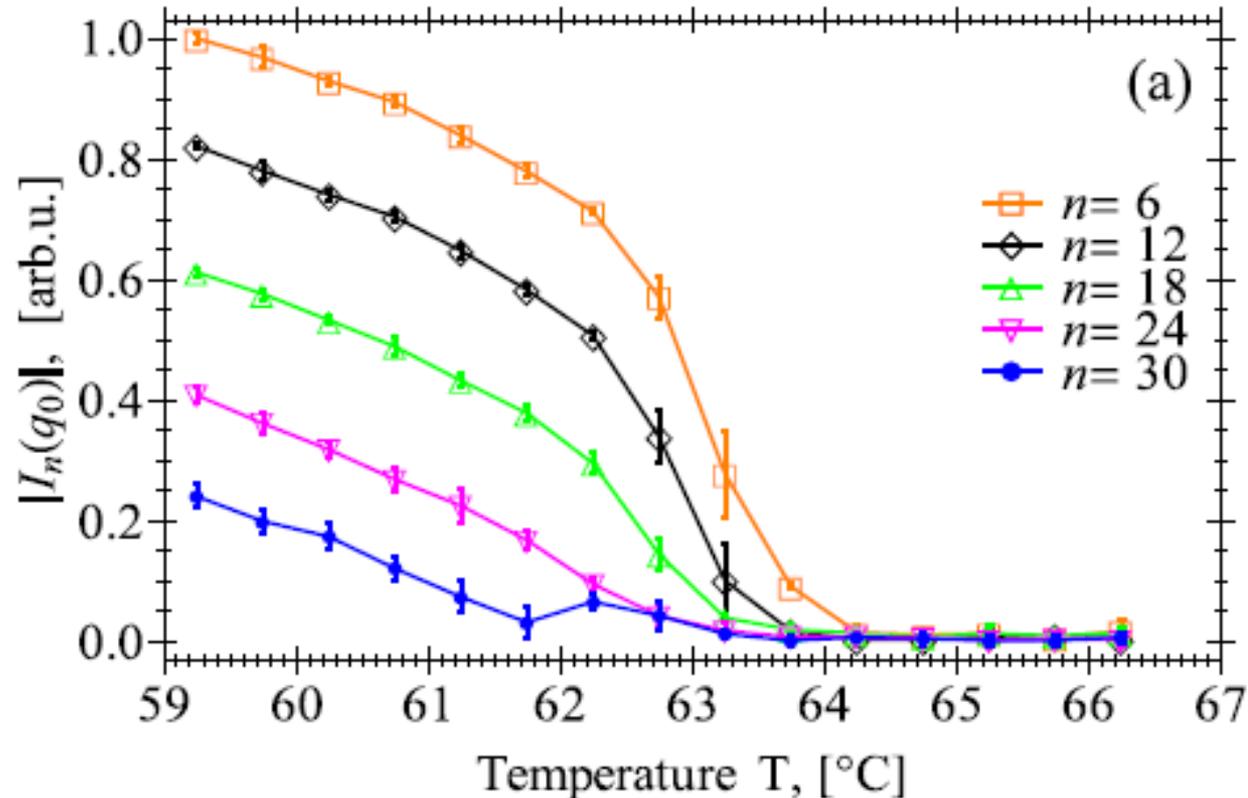
No fitting!

Applying angular XCCA to full set of diffraction patterns

$I_n(q_0)$ – hexatic order parameters

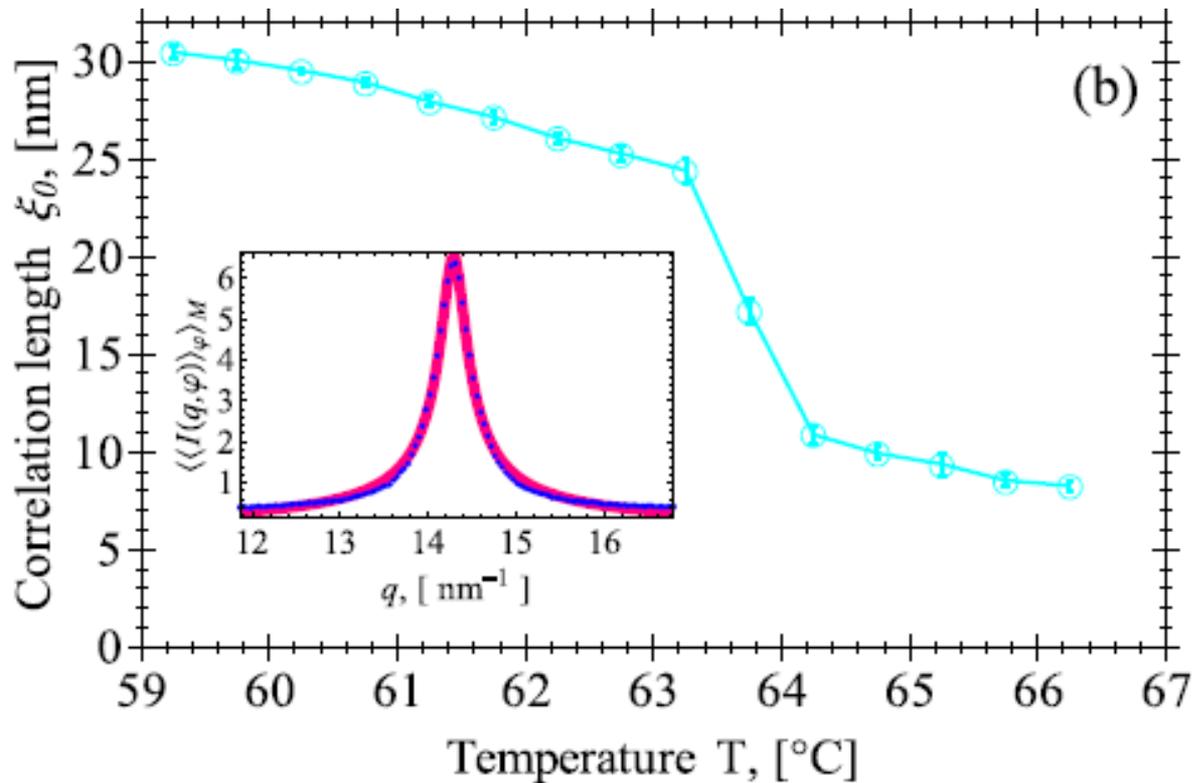
Normalized averaged Fourier components $\langle C_n(q_0) \rangle_M$ determined at $q_0 = 14.3 \text{ nm}^{-1}$ for $1 \leq n \leq 40$ for a single domain case. The insets show evolution of the dominant Fourier components as a function of M . (c) Normalized Fourier components $|I_n(q)|$ as a function of q determined for the single domain case. Solid lines are **Square Root Lorentzian (SRL)** fits to the experimental data.

Температурные зависимости гексатических параметров порядка вблизи перехода в смектическую фазу



Temperature dependence of BO order parameters $|I_n(q_0)|$ calculated for a single domain case at $q_0 = 14.3 \text{ nm}^{-1}$.

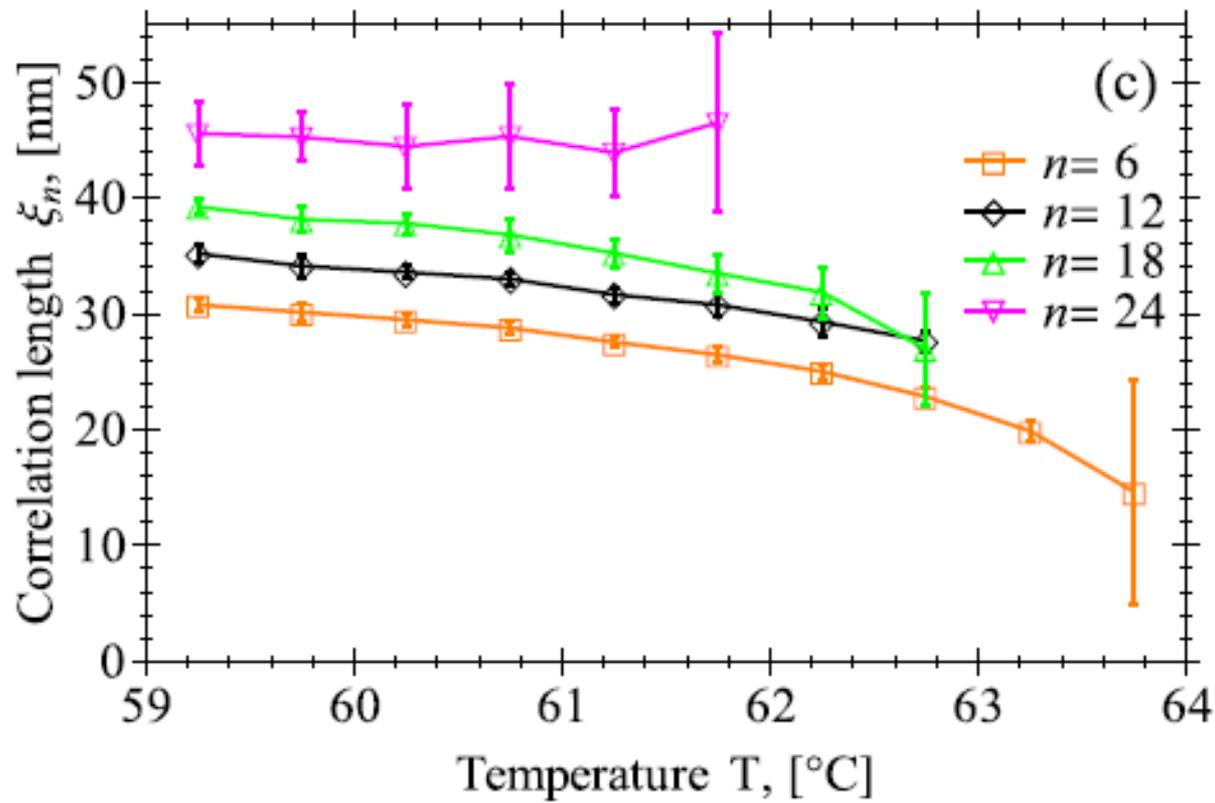
Температурная зависимость корреляционной длины ξ_0 вблизи фазового перехода гексатик-смектик



Temperature dependence of the correlation length ξ_0 , determined from the SRL fits of $|I_0(q)|$. A typical SRL fit is shown in the inset (b).

R. P. Kurta, B. I. Ostrovskii, A. Singer, O.Y. Gorobtsov, A. Shabalin, D. Dzhigaev, O. M. Yefanov, A. V. Zozulya, M. Sprung, and I. A. Vartanyants, Phys. Rev. E, 88, 044501 (2013).

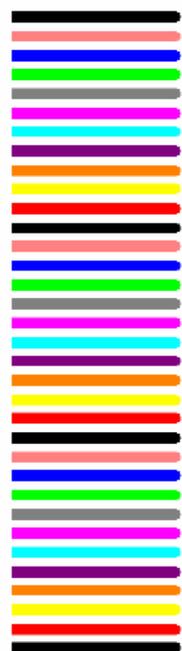
Температурные зависимости корреляционных длин ξ_n вблизи фазового перехода гексатик-смектик



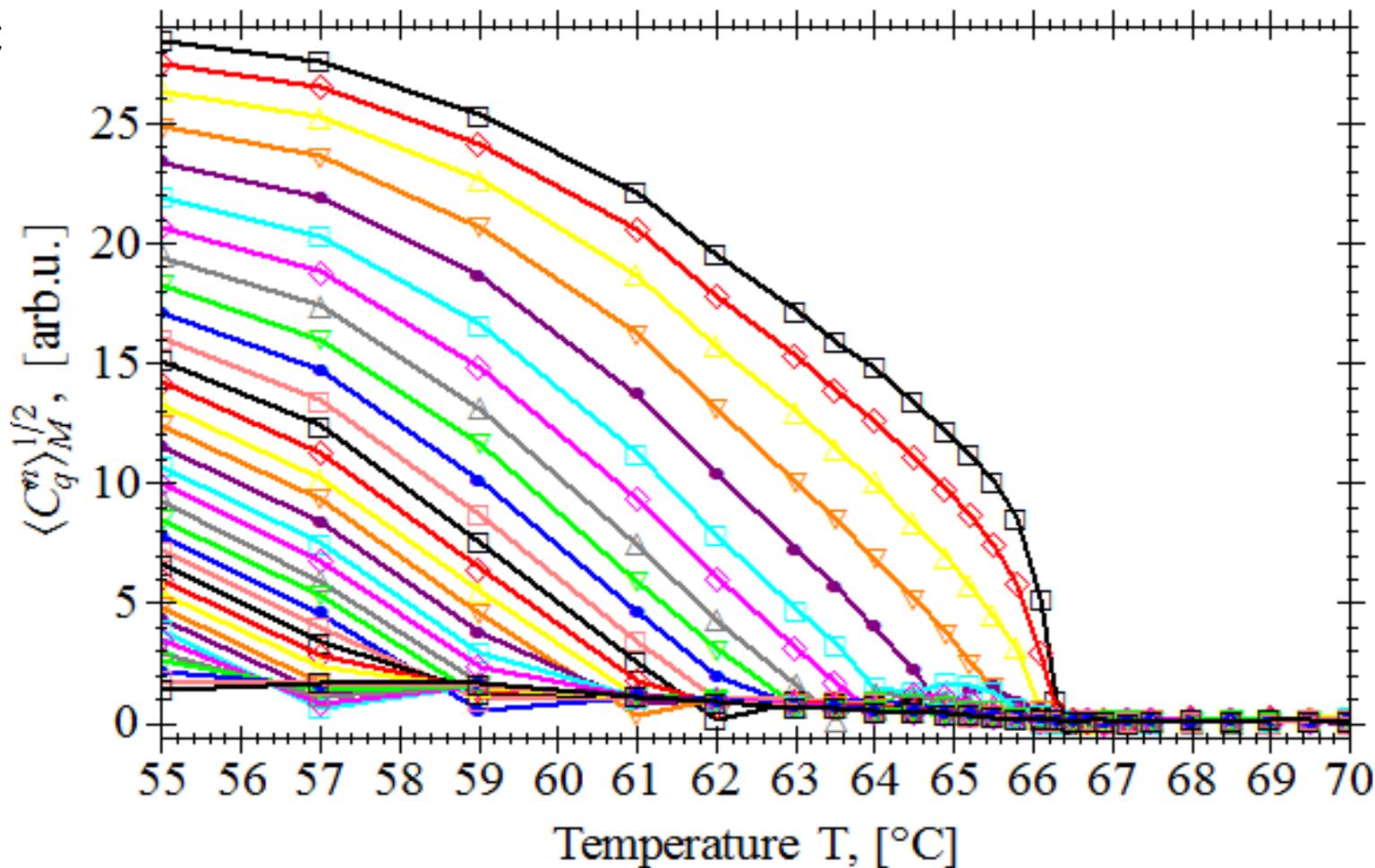
Temperature dependence of the correlation length ξ_n for $n = 6, 12, 18$ and 24 .

Температурные зависимости гексатических параметров порядка вблизи перехода в смектическую фазу

3(10)ОВС



- $n=204$
- $n=198$
- $n=192$
- $n=186$
- $n=180$
- $n=174$
- $n=168$
- $n=162$
- $n=156$
- $n=150$
- $n=144$
- $n=138$
- $n=132$
- $n=126$
- $n=120$
- $n=114$
- $n=108$
- $n=102$
- $n=96$
- $n=90$
- $n=84$
- $n=78$
- $n=72$
- $n=66$
- $n=60$
- $n=54$
- $n=48$
- $n=42$
- $n=36$
- $n=30$
- $n=24$
- $n=18$
- $n=12$
- $n=6$



Заклучение

Angular X-ray cross-correlation formalism (XCCA) effectively performs Fourier analysis of the angular distribution of scattered intensity averaged over the whole set of diffraction patterns. This gives us a fine-structure information on temperature evolution of the BO ordering in hexatic and smectic membranes.

Заключение (гексатики)

1. Рентгеновские эксперименты доказывают, что смектические ЖК образуют гексатические фазы (2D и 3D).
2. Свойства гексатиков могут быть полностью описаны на основе симметричных представлений. Для этого не требуются какие-либо знания о механизмах плавления кристаллов.
3. Несмотря на интенсивные экспериментальные исследования не получены доказательства реализации механизма образования гексатиков, связанного с диссоциацией дислокационных пар (теория Нельсона –Гальперина), в ЖК гексатиках.
4. Имеются многочисленные свидетельства того, что сценарий плавления в 2D не является универсальным, и определяется индивидуальными свойствами системы, такими как энергия ядра дислокаций и межчастичный потенциал.

Благодарности (гексатики)

M. Sprung

A. Zozulya

DESY, Hamburg, Germany, PETRA, P10

R. Kurta,

A. Shabalin,

D. Dzhigaev,

O. Gorobtzov,

A. Singer

DESY, Hamburg, Germany

I. Vartanants

DESY, Hamburg, Germany

Благодарности (эластомеры)

Denitza Lambreva,
Adrian Muresan

Institute for Atomic and Molecular Physics (AMOLF), Amsterdam, The Netherlands

Евгений Образцов

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, РФ

Ansgar Komp
Dominic Kramer
Heino Finkelmann

Institute for Macromolecular Chemistry, Freiburg University, Freiburg, Germany

Wim.H. de Jeu

DWI at RWTH Aachen University, D-52056 Aachen, Germany

Благодарю за внимание!

Борис Исаакович Островский

ostrenator@gmail.ru

