МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет» (НИУ)
«Институт естественных и точных наук»
Физический Факультет
Кафедра физическая электроника

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

д.т.н.

_____/Гуревич С.Ю./

«____»_____ 2017г.

Вращательная вязкость и время электрооптического переключения сегнетоэлектрических жидкокристаллических нанодисперсий

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 11.03.04.2017.038 ПЗ ВКР

Руководитель, к.ф.-м.н., доцент

_____/Подгорнов Ф.В./

"____"_____ 2017г.

Автор, студент группы ЕТ – 473

_____/Боронин В.А./

"____"_____ 2017г.

Нормоконтролер, к.т.н., доцент

_____/Колмакова Н.С./

"____"_____ 2017г.

Челябинск 2017

Электрооптическиеидиэлектрическиесвойствасегнетоэлектрическихжидкихкристаллов
(СЖК)допированныхзолотыминаночастицамибылиэкспериментальноитеоретическииэкспериментальноисследованы. Было показано что исследуемая нанодисперсия обладает существенно более быстрым временем переключения и более низкой спонтанной поляризацией по сравнению с чистым сегнетоэлектрическим жидким кристаллом. Анализ спектров импеданса нанодисперсии и чистого образца показал, что электрическая проводимость СЖК существенно уменьшается при добавлении наночастиц, благодаря адсорпции ионов. Основываясь на модели динамического делителя напряжения было показано, что благодаря перераспределению приложенного напряжения между полимерными ориентирующими слоями и слоем СЖК, на молекулы жидкого кристалла в нанодисперсии действует электрическое поле большей напряженностью чем чистом образце. Данный эффект приводит к уменьшению времени электрооптического переключения и к более низкой оценочной вращательной вязкости. Детальный расчет показывает, что вращательная вязкость СЖК не меняется при добавлении наночастиц.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 10
1.ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 12
1.1 Введение в жидкие кристаллы 12
1.1.1Нематики 12
1.1.2 Смектики 14
1.1.3 Точечные симметрии фаз смектических жидких кристаллов и сегнетоэлектрики. 17
1.2 Электрооптические эффекты в СЖК 19
1.2.1 Электроклинный эффект 19
1.2.2 Эффект деформированной спирали в СЖК 20
1.2.3 Эффект поверхностной стабилизации в сегнетоэлектрических жк. 22
1.2.4 Бистабильное переключение поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических жк ячеек 23
1.3 Модели беспорогового переключения. 26
1.3.1 Модель случайного переключения V −образной моды. 26
1.3.2 Модель коллективного движения для $V-$ образной моды 26
1.3.3 Электростатическая модель $V-$ образного переключения 29
1.3.4 Модель полярного сцепления 32
1.4 Поверхностный плазмонный резонанс 33
1.4.1 Квазистатическое приближение теории Рэлея. 33
1.4.2 Теория Ми 33
1.4.2 Теория Ганса 36
1.4.3 Решение Ми-Ганса 38
1.4.4 Модель Друде. 39
1.4.5 Плазмоны 40
1.4.6 Поверхностные плазмоны. 42
1.4.7 Локальные поверхностные плазмоны сфер и цилиндров. 44
1.4.8 Взаимодействие поверхностных плазмонов – поверхностные плазмоны

на сетке. 45
1.5 Уравнения электромагнитных полей. 48
1.5.1 Уравнения Максвелла в среде. 48
1.5.2 Уравнения связи 49
1.5.3 Временная и пространственная дисперсия в металлах. 51
1.6 Аппроксимация локального отклика 55
1.6.1 Энергия электромагнитных полей в металлах 55
1.6.2 Свойства диэлектрической проницаемости 56
1.7 Матричный метод Джонса 59
1.7.1 Вектор Джонса 59
1.7.2 Матричный метод Джонса 60
1.8 Эквивалентная электрическая цепь сегнетоэлектрической жк ячейки. 65
1.8.1 Динамический делитель напряжения. 65
2. Экспериментальная часть 69
2.1 Структура, создание сегнетоэлектрической жк ячейки 69
2.1.1 Структура сегнетоэлектрической жк ячейки 69
2.1.2 Изготовление изолирующего слоя 69
2.1.3 Процесс обработки подложек 70
2.1.4Нанесение ориентирующего слоя на подложку 71
2.1.5Распределение спейсеров по подложке 72
2.1.6Сборка сегнетоэлектрических жк ячеек 72
2.2 Измерение толщины жк ячейки 74
2.2.1 Импедансный метод 74
2.2.2 Оптический метод 76
2.3 Экспериментальная установка 78
2.3.1 Cary 300 78
2.4 Измерение параметров 85
2.4.1 Измерение угла наклона 85
2.4.2 Измерение времени отклика 86

2.4.3 Измерение спонтанной поляризации и проводимости 87
2.5Физические принципы измерения импеданса 89
2.5.1Анализатор частотного отклика. Измерение спектра импеданса 90
2.5.2Корректировка диэлектрических спектров 91
2.5.3 Влияние проводимости электродов и индуктивности проводов с высокочастотной области спектра 92
2.5.4 Влияние полимерных слоев в низкочастотной области спектра 93
2.5.5 Паразитная емкость пустой ячейки 94
2.6 Описание эксперимента 97
2.6.1 Эквивалентные электрические схемы сегнетоэлектрических жк ячеек... 98
2.6.2 Электрооптические свойства. 100
2.6.3Критерий Акаике. 109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 110
СПИСОКПУБЛИКАЦИЙ 111
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙСПИСОК 112

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних двух десятилетий мезофазные материалы (жидкие кристаллы (ЖК)) нашли широкое применение в дисплейных технологиях. Однако, из-за сочетания их физических свойств (упорядочение, текучесть, эластичность, а также анизотропия оптических, электрических, реологических свойств), область их применения может быть значительно расширена. Например, ЖК являются перспективными материалами в новых типах дисплеев (голографические дисплеи, гибридные электрофоретических / активно матричные дисплеи), гибких солнечных батареях (как среда для переноса заряда), микроволновые устройствах (перестраиваемые антенны), устройствах типа лаборатория на чипе, микрожидкостных устройства (для разделения биологических клеток), адаптивно оптических устройствах (адаптивные зеркал), перестраиваемых микролазеров (как фотонный кристалл), быстрых многолучевых оптических, визуальных поляриметрических системах с высоким разрешением, дефлекторах лазерных пучков, противораковой терапии, биотехнологии (быстрая идентификация микробиологических объектов).

Для того, чтобы использовать жидкие кристаллы в этих приложениях, следует либо улучшить их физические свойства или придать им новые свойства. Один из способов изменения свойств ЖК является их наноструктурирование жидких кристаллов.

Существует два способа наноструктурирования жидких кристаллов:

1. Химическая модификация ЖК которая приводит к образованию наноразмерных структур (например, изменение шага спирали сегнетоэлектрических и холестерических жидких кристаллов). Такие эффекты могут привести к улучшению контраста ЖК и значительному уменьшение рассеяния света.

2. Диспергирование микро- и наночастиц в жидкие кристаллы. Такой подход приводит к двум типов эффектов:

а) образованию топологические дефекты ЖК текстуры;

б) изменение диэлектрических, оптических, упругих, термодинамическими и реологических свойств.

Индуцированные топологические дефекты позволяют управлять 3D положением частиц с помощью электрического напряжения. Данный класс эффектов может быть использован в адаптивных оптических систем, микрожидкостных устройствах, гибридных дисплеях, биотехнологиях, перестраиваемых лазерах и чисто фазовых модуляторах света. Изменение физических свойств ЖК происходящее благодаря диспергации наночастиц приводит к появлению новых элетрооптических эффектов, модификации удельной электропроводности, изменение температур фазового перехода и изменения структурных свойств (топологических дефектов, параметров порядка и направление вращения спирали (для хиральных ЖК). В течение последних 10 лет, можно было наблюдать значительный прогресс в вышеописанных областях.

Однако большинство эффектов вызванных внесением наночастиц в структуру нуждаются в детальном исследовании. Например, влияние наноразмерности шага спирали сегнетоэлектрических жидких кристаллов в замкнутых геометрии на их электрооптические характеристики, перенос и транспорт электрических зарядов в жидкокристаллических наноколлоидах, адсорбция / десорбция ионов наночастицами, явления у границ раздела (динамика двойных электрических слоев и перенос заряда в них), механизмы электрооптического переключения, механизмы нелинейного электрокинетического движения частиц в ЖК, динамика трансформации топологического заряда индуцированных дефектов в потоке.

В рамках данной работы были изучены электрооптические и диэлектрические свойства СЖК и нанодисперсий, а именно вращательная вязкость и время электрооптического переключения.

Используя метод делителя напряжений было показано, что уменьшение вращательной вязкости является ложным эффектом, который может возникнуть в результате неправильной оценки напряжения, приложенного к СЖК слою.

1.ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Введение в жидкие кристаллы

ЖК - это промежуточное состояние(мезофаза) между аморфной жидкостью и кристаллическим твердым телом[1].

В этом состоянии вещество анизотропное в некоторых свойствах и характеризуется определенной текучестью, сравнимой в некоторых случаях с обычной жидкость.

Мезоморфизм наблюдается в веществах, молекулы которых анизомерны, т.е. их форма типа «диск» или «стержень». В соответствии со своей молекулярной структурой, система может пройти через одно или несколько мезоморфных состояний до того момента, как она перейдет в изотропную жидкость. Вследствие термических процессов(термотропных) или влияния растворителя (лиотропных), переход в промежуточное состояние может быть индуцирован. Термотропные жидкие кристаллы по своей внутренней структуре можно классифицировать на нематиков и на смектиков. По своим анизотропным свойствам жидкие кристаллы подобны анизотропным жидкостям, но есть одно очень важное различие – жидкие кристаллы имеют свойство механической упругости. Именно это отличие приводит к выявлению эффектов, не наблюдаемых в жидкостях, таких как элетрооптического переключения, топологических дефектов.

1.1.1Нематики

Нематики можно охарактеризовать дальним ориентационным порядком и отсутствием дальнего позиционного порядка молекул.Как у изотропных веществ, так и у нематических жидких кристаллов плотность не зависит от координат $\rho(r) = const$. Направление директора в нематиках совпадает с направлением оптической оси и удовлетворяет условию $n = -n$ (рисунок 1.1 а).

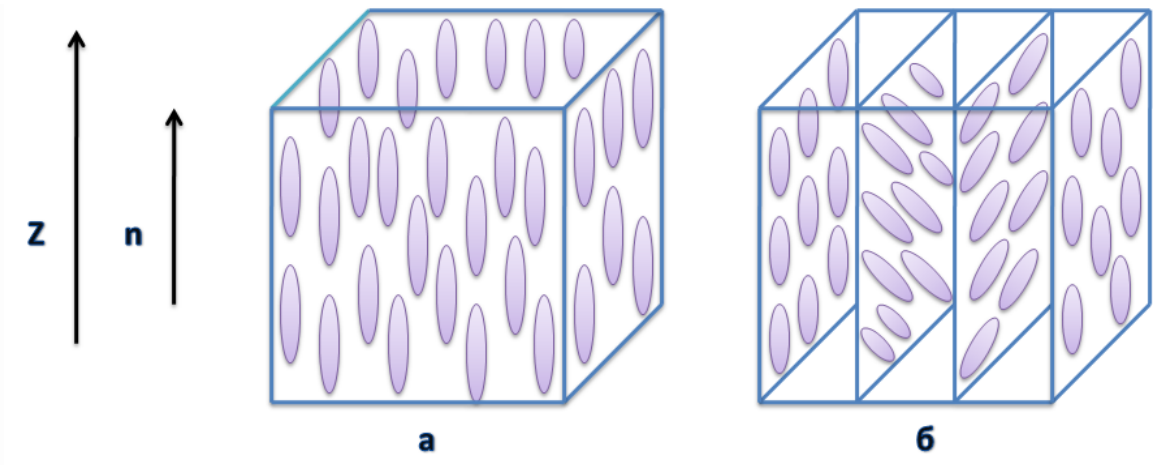


Рисунок 1.1: а)Структура нематика; б) Структура холестерика.
n – директор, z – направление длинной оси

Фаза нематических жидких кристаллов обладает симметрией типа цилиндр по отношению к плоскости, перпендикулярной оси z. Т.е. нематические жидкие кристаллы обладают группой точечной симметрии $D_{\infty h}$, которая не допускает существование макроскопического дипольного момента. Фазовый переход из изотропной фазы в нематический жидких кристалл – переход I-го рода[2], с незначительным скачком параметра порядка S и других термодинамических свойств. В области перед фазовым переходом у некоторых физических параметров встречается несоответствие температур, таких как диэлектрическая проницаемость, теплоемкость.

Нематики образуются в виде палочкообразных молекулам, которые составляют одноосную среду с неполярной симметрией. Вследствие этого свойства нематических жидких кристаллов, открывают возможность создания однородной ориентации молекулярных осей по всему образцу, поэтому получается однодоменный образец.

При добавлении хиральных молекул к нематическим жидким кристаллам или использовании хиральных мезогенных молекул, возможно получение холестерической мезофазы[3]. Холестерические жидкие кристаллы отличаются тем, что в каждом соседнем слое направление длинной молекулярной оси отклоняется под некоторым углом по отношению к молекулам в предыдущем

слое. Вследствие образуется спираль. Шаг спирали зависит от молекул. Согласно шагу, ось ориентации молекул поворачивается на угол 2π, хотя период оптической оси равен π. Как нематические жидкие кристаллы, так и холестерические жидкие кристаллы одноосны. Из-за усреднения, рассматривая спиральную структуру макроскопически, она тоже является одноосной, оптическая ось подобна спиральной оси, перпендикулярной локальной оптической оси. Одно из свойств холестерических жидких кристаллов – избирательное отражение света. Длина волны отраженного света – функция шага спирали.

1.1.2 Смектики

Смектические жидкие кристаллы - это один из видов жк, молекулы которых обладают определенной степенью позиционного порядка[2, 4, 5]. В некоторых фазах смектических жидких кристаллов (SmA, SmC) позиционное упорядочение происходит только в одном направлении, тем самым происходит формирование слоев двумерных нематических жидких кристаллов. Одной из самых простых смектических фаз является смектик А фаза(рис. 1.2 а) , где среднее направление молекулярной ориентации распространяется вдоль нормали к слою смектичекого жидкого кристалла. К тому же, есть класс наклонных смектических кристаллических фаз, где директор располагается под определенным углом θ к нормали к слою, самой простой из них является - смектик С (рис. 1.2 б).

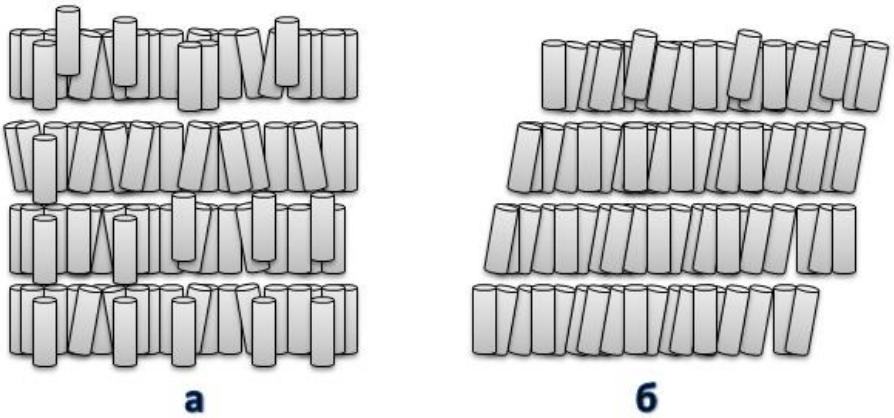


Рисунок 1.2: Структура смектиков: а) Смектик А (SmA), б)Смектик С (SmC).

Когда смектические фазы содержат хиральные молекулы, то происходит образование хиральных версий – SmA*, SmC*. Одним из следствий хиральности молекул, при рассмотрении наклоненной смектической фазы SmC*, является прецессия азимутальных углов директора от одного слоя к другому. Вследствие чего происходит образование макроскопической спиральной структуры с осью расположенной вдоль нормали к слою (рис. 1.3).

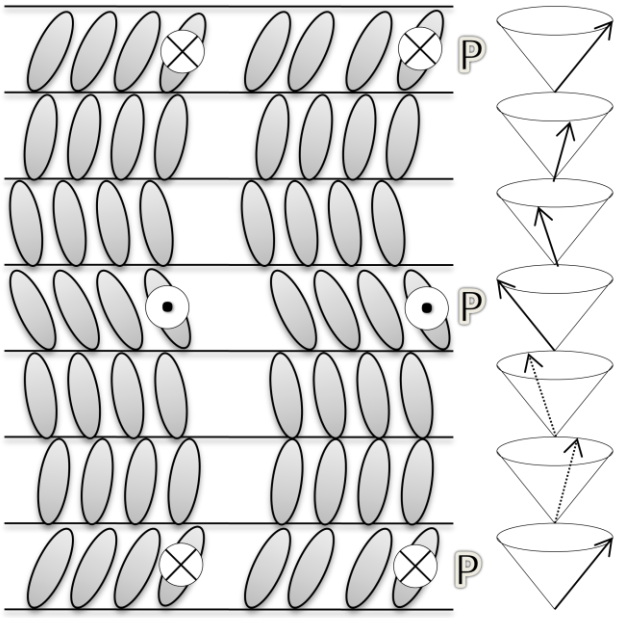


Рисунок 1.3 Структура SmC*

Как ориентационное упорядочивание в нематических жидких кристаллах, так и позиционное упорядочивание в смектических жидких кристаллах не идеально. В определенных случая плотность распределения центров масс молекул

как функция расстояния вдоль нормали к слоям подчиняется синусоидальному закону[5]:

$$\rho(x) = \rho_0(1 + \psi\sin(\frac{2\pi x}{\vartheta}) \quad (1.1)$$

где ρ_0 – средняя плотность,

ϑ – расстояние между слоями,

ψ - параметр порядка смектического жидкого кристалла (отношение амплитуды осцилляций к средней плотности слоев).

В каждом слое отношение ориентационного упорядочивания к директору описывается параметром порядка нематического жидкого кристалла:

$$S = \langle\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2}\rangle \quad (1.2)$$

где θ - угол между молекулой и директором.

Для описания фазы SmAнеобходимы параметры порядка S и ψ.

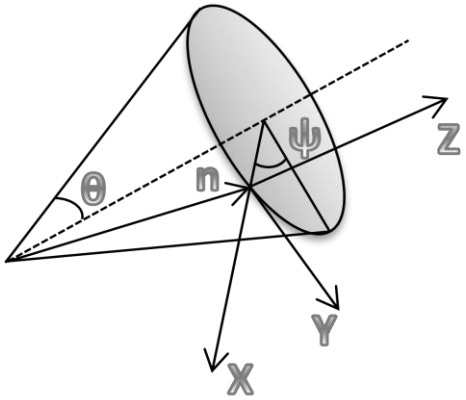


Рисунок 1.4: Пространственная ориентация молекул в фазе SmC.

При рассмотрении наклоненных смектических фаз, для описания фазы необходимо дополнительно использовать два параметра порядка, такие как азимутальный угол директора, φ по отношению к фиксированной системе координат и наклон директора по отношению к нормали к слою θ.

1.1.3 Точечные симметрии фаз смектических жидких кристаллов и сегнетоэлектрики.

Помимо трансляционной симметрии, фаза SmAобладает другими точечными симметриями[4,5]:

1) Зеркальная симметрия в плоскости, параллельной слоям смектических жидких кристаллов, которые расположены между плоскостями.

2) Двукратная вращательная симметрия вокруг любой оси, которая лежит в одной из зеркальных плоскостей.

3) Зеркальная симметрия в любой плоскости, перпендикулярной слоям смектических жидких кристаллов.

4) Полная вращательная симметрия вокруг оси, перпендикулярной слоям.

Эта группа точечных симметрий *** точечной симметрии $D_{\infty h}$в обозначениях Шенфлиеса. Хиральный вариант смектика А фазы обладает только вращательной симметрией, зеркальной симметрии не существует, из-за того, что молекулы хиральные. Поэтому степень симметрии SmA* уменьшается до D_{∞}. Высокая симметрия SmAи SmA* фаз не позволяет образованию спонтанной поляризации, как и в нематических жидких кристаллах. Поэтому, они взаимодействуют с приложенным электрическим полем только посредством индуцированного электрического диполя. SmC обладают другими точечными симметриями:

1) Зеркальная симметрия в наклонной плоскости молекул.

2) Двукратная вращательная симметрия вокруг оси, которая перпендикулярна наклонной плоскости молекул, лежащей между слоями или в среднем слое.

Эти комбинации соответствуют набору точечных симметрий C_{2h} в обозначениях Шенфлиеса, а также отсутствие спонтанной поляризации смектик С фазы. Но в хиральной версии SmC* отсутствует зеркальная симметрия и существует только вращательная симметрия.

Степень симметрии уменьшается до C_2, что позволяет существование спонтанной поляризации вдоль оси вращательной симметрии в каждом слое смектических жидких кристаллов. Поэтому, как предсказывал Мейер[6], хиральная версия смектик С фазы – сегнетоэлектрики.

Данный вывод достоверен только для одного слоя смектического жидкого кристалла. Хиральность молекул обладает макроскопической спиральной структурой, в которой C_2 - ось (таким образом и направление поляризации)будет медленно прецессировать от одного слоя к другому. Поэтому, на макроскопическом уровне нет поляризации, и более правильным названием данному типу материалов - «гелиэлектрик». Но в ограниченной ячейке спиральная структура сдерживается (стабилизация поверхностью), поэтому вся система становится сегнетоэлектрической.

1.2 Электрооптические эффекты в СЖК

1.2.1 Электроклинный эффект

Электроклинный эффект наблюдается в хиральных версиях смектика А, следствие мягкой моды. В SmA* молекулы образуют параллельные слои перпендикулярные к ограничивающим пластинкам, но не наклоненные. Понятие «электроклинный» возникает потому, что приложенное электрическое поле индуцирует наклон. Также существуют мягкомодовые сегнетоэлектрические жк, где при охлаждении жидких кристаллов до фазового перехода SmA* - SmC*, одна из постоянных упругости исчезает, тем самым происходит увеличение возвращающей силы, которая сохраняет молекулы перпендикулярно слоям смектического жидкого кристалла. После приложения электрического поля происходит наклон молекул в плоскости вещества, а не вращение по конусу. Направление наклона индуцированных молекул является функцией полярности приложенного поля[2].

Важными характеристиками электроклинных жк являются малое время отклика и линейный электрооптический отклик. В электроклинном режиме время переключения не зависит от напряженности электрического поля. Здесь оно зависит только от вращательной вязкости и модуля упругости A'.

Это время можно получить аналитически из уравнения баланса вязкого и упругого моментов, т.е. уравнения Ландау – Халатникова:

$$\gamma_\varphi \frac{\partial \theta}{\partial t} + A^* \theta = 0 \tag{1.3}$$

Это уравнение имеет простое решение:

$$\theta = \theta(0)\left(1 - \exp\left(-t/\tau_\theta\right)\right) \tag{1.4}$$

где $\tau = \gamma_\varphi / A'$ - характерное время отклика.

Оптическая модуляция светового излучения происходит в электроклинном эффекте вращением эффективной оптической оси при приложенном управляющем электрическом поле. Из-за того, что угол θ намного меньше, чем у СЖК, полученный из тех же компонент, то наиболее доступные смеси не могут

обеспечить наклон эффективной оптической оси 22.5^0, необходимый для поворота плоскости поляризации на угол $\frac{\pi}{2}$. Хотя при использовании комбинации нескольких ячеек с углом наклона 11.25^0, можно достичь большой глубины модуляции прошедшего излучения.

Другая особенность данного эффекта - отсутствие гистерезиса электрооптического отклика, что является важным фактором при практическом применении электроклинных модуляторов света.

1.2.2 Эффект деформированной спирали в СЖК

Эффект деформированной спирали в СЖК наблюдается в SmC*, если толщина ячейки больше шага спирали. Структура деформированной спирали в СЖК слоистая, поэтому в каждом слоек директор отклоняется на угол θ по отношению к нормали. Направление наклона прецессирует из-за хиральности молекул вокруг нормали к слою, тем самый происходит формирование геликоидальной структуры с шагом P_0. Для получения более выраженного электрооптического эффекта необходимо, чтобы геометрия была планарной, т.е. слои смектического жидкого кристалла должны быть перпендикулярны стеклянным подложкам (1).

При отсутствии электрического поля, азимут φ линейно изменяется с координатой z, которая перпендикулярна слоям: $\varphi = q_0 z$, где $q_0 = {2\pi}/{P_0}$. Из-за того, что спонтанная поляризация прецессирует линейно cz, поэтому средний макроскопический дипольный момент принимает значение 0.

Когда электрическое поле Eприложено параллельно слоям смектического жидкого кристалла, то происходит взаимодействие с сегнетоэлектрической поляризацией в I-ом порядке и со статической поляризацией во II-ом порядке. Результатом этого взаимодействия является то, что происходит деформация спирали, следовательно молекулы выстраиваются перпендикулярно вектору E. Действие упругой силы происходит противоположно, т.е. она пытается сохранить

слои в равновесии, в неискаженной конфигурации. Поэтому получается сложный профиль $\varphi(z)$. Следовательно, первые молекулы, выстраивающиеся перпендикулярно к E, т.е. молекулы в слоях, близких к плоскости, в которой $\varphi = \pi, 3\pi, 5\pi, ...,$ для $E > 0$, и около плоскости, в которой $\varphi = 2\pi, 4\pi, ...,$ для $E < 0$. Несмотря на то, что $|E|$ увеличивается, число плоскостей, и таким образом, размер области, в которой φ является четным и кратным π для $E > 0$, и в которой нечетный и кратный π для $E < 0$, увеличивается.

Размер области между плоскостями уменьшается, т.е. происходит формирование стенки с толщиной:

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{P_s E}} \tag{1.5}$$

где K – эффективная константа упругости.

Поведение шага геликоида с E такое, что при увеличении шага происходит увеличение напряженности, до критического поля E_c, выше которого геликоид раскручивается. Благодаря деформации спирали, происходит поворот эффективной оптической оси на некоторый угол в плоскости ячейки.

Свет распространяется перпендикулярно к спирали хиральной версии SmC и обладает выдающимися свойствами, которые отличаются от случая распространения вдоль спирали или под маленьким углом к ней. [2].

Наблюдается два основных эффекта влияния такой жидкокристаллической ячейки на прошедший световой пучок. Первый эффект – преобразование поляризации, второй – дифракция света. Преобразование поляризации – результат оптической анизотропии, влияние которой может быть описано при помощи терминов поворота оптической оси по отношению к поляризации падающего света и оптической анизотропии.

Пропускание ячейки деформированной спирали в СЖК, которая помещена между двумя скрещенными поляризаторами можно описать следующей формулой (1.6) :

$$T = sin^2\left(\frac{k_0 d}{2}\Delta n(z)\right) sin^2(2(\Omega(z) + \beta)) \quad (1.6)$$

где k_0 – волновой вектор падающего света,

β - угол между поляризацией падающего света и осью z,

$\Omega(z)$ – угол между проекцией оптической оси на плоскости поляризатора и осью z,

Δn – эффективное двулучепреломление.

Из-за дифракции происходит модуляция света, являющаяся результатом пространственной периодичности диэлектрического тензора, перпендикулярного направлению распространения. Линии дисклинации, существующие в планарных образцах, тоже вносят вклад в дифракцию [4]. Эти линии отвечают за темные полосы на образце, которые наблюдаются на поляризационном микроскопе.

Принимая во внимание численной решение уравнения син – Гордона, время переключения уменьшится как $\tau \sim 1/E$ для средних полей, так и $\tau \sim 1/\sqrt{E}$ для сильных полей [5].

1.2.3 Эффект поверхностной стабилизации в сегнетоэлектрических жк.

Ученые Кларк и Лагерволл (6) в 1980 году показали наличие макроскопической поляризации SmC* при раскрутке спирали. Этот эффект может быть получен при ограничении сегнетоэлектрического жидкого кристалла двумя пластинами, в которых расстояние между ними меньше, чем шаг спирали.

В идеальном поверхностно-стабилизированном сегнетоэлектрическом жидком кристалле молекулы образуют параллельные слои. Эта структуры можно назвать «книжной полкой», из-за того, что слои располагаются один к другому так, как книги стоят на полке. При этом молекулы вынуждены вращаться по конусу.

Для переключения молекул из одного состояния в другое, необходимо, чтобы заряд был $2P_s$, где - $P_s -$ спонтанная поляризация. Для создания разности потенциалов вдоль слоя сегнетоэлектрического жидкого кристалла, ограничивающей жк, необходим добавочный заряд. Поэтому, общий заряд,

необходимый для переключения кристалла будет $q = 2P_s + CV$, где C - емкость ячейки, $V -$ разница потенциалов.

Динамику переключения в поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических жидких кристаллах можно описать с помощью уравнения баланса моментов –уравнения син – Гордона, решением которого является:

$$\varphi(t) = 2arctg\left(tg\frac{\varphi_0}{2}e^{\frac{-t}{\tau}}\right) \quad (1.7)$$

где φ_0 - угол между E и P_s в момент времени $t = 0$,

$\tau = \frac{\gamma}{P_s E}$–характерное время переключения (время отклика).

В отличие от нематических жидких кристаллов, здесь время отклика обратно пропорционально приложенному электрическому полю. Поэтому электрооптический отклик сегнетоэлектрических жидких кристаллов быстрее, чем у нематических жидких кристаллов. Особенным преимуществом сегнетоэлектрических жк является то, что переключение происходит одинаково быстро в обоих направлениях, чего нельзя достичь в нематических жк.

Пропускание ячеек поверхностно – стабилизированных сегнетоэлектрических жидких кристаллов, которые помещены между двумя скрещенными поляризаторами, можно описать выражением:

$$T = sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda}\Delta n\right)sin^2(4\theta) \quad (1.8)$$

где d – толщина ячейки,

λ - длина волны.

Первый множитель – функция угла наклона молекул сегнетоэлектрических жк, второй член – осциллирующая функция, которая зависит от толщины ячейки и длины волны.

1.2.4 Бистабильное переключение поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических жк ячеек

Уникальное особенностью поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических жидких кристаллов является существование двух

термодинамических стабильных состояний с разными коэффициентами пропускания. Для объяснения природы бистабильных переключений сегнетоэлектрических жк были предложены несколько моделей. Во – первых, для получения бистабильной поверхностно-стабилизированной сегнетоэлектрической жк ячейки, ограничивающие поверхности должны упорядочить молекулы таким образом, чтобы они были параллельны к ним, но при это директор должен свободно вращаться в этой плоскости . Изолирующие ориентирующие слои ухудшают бистабильность. Причиной является то, что напряжение, приложенное к ячейке, и электрическое поле будет распределяться между поверхностно-стабилизированным сегнетоэлектрическим жк слоем и ориентирующими слоями, тем самым заставляя молекулярные диполи выстраиваться так, чтобы их полярность была направлена против приложенного поля. Это можно рассмотреть как общий заряд, который создан на границе между жк и упорядочивающими слоями, имеющий противоположную полярность по сравнению с полярностью потенциала ближайшего электрода. Если приложенное к ячейке напряжение равно 0 (достижимое при закорачивании двух электродов), то заряд на границах сохраняется. В поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических жк создается деполяризационное поле, противоположное по полярности к приложенному. Деполяризованное поле старается переключить поверхностно-стабилизированные сегнетоэлектрические жк из термодинамически равновесных состояний. При увеличении спонтанной поляризации сегнетоэлектрических жк, увеличивается плотность заряда на границах, поэтому возрастает деполяризационных эффект [7]. Решение это проблемы – использование проводящих ориентирующих слоев [8]. Когда ориентирующий слой достаточно проводящий, то после переключения приложенного поля в 0, заряд перетекает, чтобы скомпенсировать заряд на границах, приводящий к исчезновению деполяризованного поля.

Другой механизм бистабильности связан со сцеплением молекул сегнетоэлектрических жк с подложками. В этом случае в тонких ячейках энергия

сцепления сегнетоэлектрических жк будет играть важную роль. Рассматривая диаграммы состояний сегнетоэлектрических жк [9] можно сделать вывод о том, что полярная часть энергии сцепления Wи большая толщина ячеек dне способствуют бистабильности, потому что геликоидальные и твист состояния становятся боле предпочтительны.

Условие существования порогового поля в бистабильных состояниях.

$$E_{th} = \frac{\sqrt{W}}{K} \tag{1.9}$$

где $W -$ неполярная часть энергии сцепления,

$K -$ константа упругости.

В работе [10] было показано, что большие значения энергий сцепления будут приводить к уменьшению оптической стабильности. При очень больших переключающих полях величина неполярной энергии не будет влиять на поведение бистабильности [10]. В случае большой полярной энергии сцепления будет исчезать бистабильность и возникать моностабильное состояние.

1.3 Модели беспорогового переключения.

1.3.1 Модель случайного переключения V −образной моды.

Первыми учеными, сделавшими попытку объяснения природы эффекта, были Фукуда и Инуи [11,12]. В пределах предложенной модели учитывается, что данное переключение возникает синфазно со случайно ориентированными директорами, происходит из-за уменьшения корреляции угла наклона между смежными слоевыми слоями. Предполагается, что наклонная корреляция локального директора в соседних смектических слоях будет исчезать, из-за фрустрации между сегнетоэлектрическим и антисегнетоэлектрическим упорядочиванием молекул. Было доказано, что влияние подложек будет нарушать антисегнетоэлектрическое упорядочивание в тонких однородных ячейках, способствуя рандомизации локальных внутриплоскостных директоров от слоя к слою. Особенности динамического переключения объясняются случайной моделью, основанной на двумерной функции Ланжевена [11,12,13] под сильным влиянием электрического поля и поверхности [14, 15, 16, 17,18]. Нелинейно-оптические исследования сообщают, что при нормальном падении на исследуемую ячейку, происходит эффективная генерация второй гармоники [19]. Полученный результат можно объяснить двумерным потенциалом Ланжевена. Позже было показано, что модель когерентного вращения директора, т.е. коллективная модель, лучше подходит для описания V −образного переключения, чем случайная модель [20].

1.3.2 Модель коллективного движения для V − образной моды

Следующей моделью, предложенной для объяснения V −образного переключения, является модель коллективного движения. В пределах этой модели учитывается, что переориентация молекул сегнетоэлектрических жк будет происходить коллективно. Причиной этого поведения является то, что наблюдается конкуренция между антисегнетоэлектрическими и сегнетоэлектрическими взаимодействиями [17,21]. Из-за того, что данная система

очень «мягкая» и время релаксации становится большим, то молекулы изменяют свою угловую ориентацию плавно, вследствие влияния поверхности и приложенного поля. Поэтому возникает коллективное движение. Исследования генерации второй гармоники (ВГГ) и ВГГ интерферометрии подтвердили коллективное движение. В данной работе вторая гармоника встречается в однородно-оринетированной сегнетоэлектрической жк ячейки при нормальном давлении. Было доказано, что профиль второй гармоники – функция приложенного элеткрического поля для четырех комбинаций входной – выходной поляризации света YAG:Ndлазера. Предполагается, что сегнетоэлектрический жк имеет группу C_2симметрий. Сравнивая теоретические и экспериментальные результаты можно сделать вывод о том, что коллективная модель отображает поведение генерации второй гармоники. Использовав интерферометрические данные, можно сделать вывод о том, что азимутальное вращение молекул сегнетоэлектрических жк было ограничено полуконусом, в котором молекулы были распределены. Вместе с тем, было установлено, что молекулы сегнетоэлектрических жк подвержены контразимутальному вращению в верхней и нижней половине слоя сегнетоэлектрических жк в шевронной структуре. Стабилизацию однородного молекулярного упорядочения можно объяснить утечкой образовавшихся поляризационных зарядов.

Другое подтверждение модели коллективного движения было продемонстрировано в работе [22].

В этой работе измерения эффективной оптической анизотропии, углов наклона молекул, тока переполяризации и генерация второй гармоники позволили всестороне исследовать молекулярное движение молекул сегнетоэлектрических жк. Параметры измерений удалось теоретически промоделировать, основываясь на модели коллективного движения и на модели случайного переключения. Результатом данного исследования является то, что молекулы сегнетоэлектрических жк коллективно вращаются по конусу под действием приложенного поля, а не переключаются случайным образом.

При использовании рассеяния Рамана, в работе [23] удалось исследовать ориентационные параметры порядка в двух типах жк материалов, то есть материалов, которые обладают $V-$ образным переключением и материалов, которые имеют антисегнетоэлектрическую фазу. Результат данного исследования - существование двух радикально разных распределений директора на пике $V-$ образного переключения. Малое угловое распределение локального директора доказывает модель коллективного переключения при $V-$ образном переключении. Но такое объяснение не справедливо в случаем с большим угловым распределением. Как было представлено, для $V-$ образного переключения важным фактором является возможность формирования невидимых микро доменов, что требует определенной мягкости к направлению наклона, следующему из фрустрации между сегнетоэлектричеством и антисегнетоэлектричеством. Разницу в распределении для этих двух смесей на пике $V-$ образного переключения можно объяснить наличием барьера между синклинным и антиклинным упорядочиванием в прилежащих слоях. Наличие этого небольшого барьера приводит к широкому распределению при динамическом переключении молекул сегнетоэлектрических жк, что способствует $V-$ образному переключению. А наличие высокого барьера приводит к достаточно узкому распределению и тристабильному переключению.

Несмотря на то, что были проведены исследования, которые описаны выше, и получены подтверждения модели коллективного движения, природа и $V-$ образное переключение все же остались неясными. Ученые [20,22] попытались объяснить природу $V-$ образного переключения, происходящего из-за влияния поляризационного заряда. Они заявили, что смягчение системы влияет на поляризационный заряд благодаря постоянной упругости. При этом не было экспериментальных подтверждений, что смеси, которые обладают $V-$ образным переключением, на самом деле «мягкие». В работе [24], авторы продемонстрировали данные о зависимости модуля межслоевого сжатия $\boldsymbol{B}$от температуры и частоты для смеси жк с $V-$ образным переключением.

Предполагается, что смягчение системы связано с беспорядком в слоистой структуре. Вместе с тем, было найдено, что ***B***в мягкой смектической фазе имеет характерную частотную зависимость, которая совпадает с временем релаксации. Из-за действия внешних сил смягчение системы и феномен релаксации имеют сильное влияние на поляризационных заряд.

1.3.3 Электростатическая модель $V-$ образного переключения

Руководствуясь «блочную модель», которую предложил Рудквист [25], любой сегнетоэлектрический жк с высокой самовзаимодействующей спонтанной поляризацией автоматически формирует блок с однородно ориентированным P_s. Из-за действий внешнего поля целый блок переключается, и толчок играют важную роль поверхностного смазочного материала при переориентации директора. Предполагается, что диэлектрические слои играют важную роль, то есть аккумулируют необходимый заряд для стабилизации такой блочной структуры. В пределах данной модели важными условиями являются очень высокое P_s и экранирование поля в жк. Было установлено, что переключение поляризации - беспороговое, из-за формирования вышеупомянутых «блоков» [26].

В работе Кларка и др. [27] была разработана электростатическая модель беспорогового безгистерезисного переключения. В первом приближении, они утверждают, что свободные ионы отсутствуют внутри образца. В первоначальной стадии процесса переключения, падение напряжения U равно 0, а сегнетоэлектрический жк имеет планарную текстуру. Результатом этого является то, что минимум поверхностной энергии существует в том случае, когда вектор спонтанной поляризации P_s перпендикулярен ориентирующей поверхности. Но энергия сцепления P_s для двух случаев будет разной, а именно для P_s, который направлен к поверхности и для P_s, который направлен от поверхности. Поэтому, поверхностную энергию сцепления можно разложить на неполярную часть, т.е. часть, которая не зависит от знака P_s, и полярную часть. Неполярная энергия

соответствует бистабильности. X - компонента P_s индуцирует поверхностный поляризационный заряд, компенсированный свободными зарядами на электродах. Электроды отделяют от сегнетоэлектрических жк ориентирующим слоем. Результатом этого является создание электрического поля в ориентирующем слое. В том случае, когда электростатическая энергия этого поля будет превосходить неполярную часть энергии сцепления, то для поверхностного сцепления энергетически выгодным будет перестроение так, чтобы P_s был параллелен подложке. Таким образом, ячейка становится моностабильной.

Полярная часть энергии сцепления P_s существует в моностабильном и в бистабильном состоянии, а поляризационные заряды в этих состояния вносят вклад в электростатическую энергию.

Электростатическая энергия ориентирующих слоев будет пропорциональна P_s^2. Неполярный вклад в энергию сцепления не зависит от P_s. Поэтому моностабильное состояние будет получено для материалов с высокой P_s. Если внешнее напряжение приложить к моностабильной ячейке, то P_s повернется на угол φ так, что полное электрическое поле в слое сегнетоэлектрических жк равно нулю. Напряжение вдоль ячейки возникает из-за электрического поля, которое индуцировано в ориентирующих слоях с помощью P_s. Таким образом, это приведет к следующему соотношению между U и φ:

$$U = \frac{2dP_s sin\varphi}{\varepsilon_1 \varepsilon_0} \tag{1.10}$$

где d и ε_1 – толщина и диэлектрическая константа упорядочивающего слоя.

При условии

$$U > U_c = \frac{2dP_s}{\varepsilon_1 \varepsilon_0}$$

спонтанная поляризация будет направлена перпендикулярно к подложкам ячейки и не может компенсировать внешнее поле, поэтому общее поле внутри сегнетоэлектрических жк не равно нулю. Направление оптической оси напрямую связано с φ, и ячейка, которую поместили между двумя скрещенными поляризаторами, показывает $V-$ образное переключение.

Исследования, приведенные в работе [28], затрагивают очень важный вопрос – динамическое поведение $V-$ образных ячеек в электростатической модели. Были выведены отношения времени отклика сегнетоэлектрических жк для бистабильного переключения τ_{SSFLC}и времени отклика $\tau_0 V-$образного переключения:

$$\tau_0 = \frac{U}{U_s}\tau_{SSFLC} \tag{1.11}$$

$$U = \frac{2dP_s}{\varepsilon_1} \tag{1.12}$$

Анализируя данные отношения можно сделать вывод о том, что время отклика ячейки с $V-$ образным переключением, меньше чем время отклика ячейки с бистабильным переключением. Причиной этого является то, что бистабильные ячейки управляются большим напряжением по сравнению с V_s.

К этому времени мы рассмотрели динамику ячеек с $V-$ образным переключением в простой аппроксимации электростатического подхода, т.е. без учета влияния поверхностных сил. В той же работе [28] было рассмотрено влияние поверхностного сцепления на динамику $V-$ образного сегнетоэлектрического жк. Каллаган показал, что из-за энергии сцепления, время отклика не обратилось в бесконечность, как это бы происходило в чистом электростатическом подходе.

В работе [29] ученые рассмотрели электростатический подход в случае присутствия ионов в сегнетоэлектрическом жк. В это ситуации, внешнее электрическое поле, которое приложено к слою сегнетоэлектрических жк приводит к частично неоднородному распределению ионов, частично экранирующее приложенное поле. Во время переключения ионы дрейфуют и диффундируют от одной подложки к другой. Движение ионов порождает дополнительное неоднородное электрическое поле. Поскольку общее поле равно нулю, то электрическое поле, из-за реориентации спонтанной поляризации, неоднородное. Результатом этого эффекта является то, что оптическая ось сегнетоэлектрический жк ориентируется по другому и оптический отклик

ассиметричен вокруг точек гашения. Ионный вклад в поле действует против внешнего поля так, что поляризационное поле пересекает ноль до того как $U = 0$. Поэтому, при переходе от пика отрицательного напряжения, оптическое погашение происходит для маленьких отрицательных значений U. Результатом этого является получение обратного (абнормального) гистерезиса.

1.3.4 Модель полярного сцепления

Элстон и Моттрам [30,31] сделали предположение о том, что полярное сцепление, индуцирующее сегнетоэлектрическое упорядочивание около поверхности ячейки, в ячейке, которая содержит антисегнетоэлектрический жк ответственно за существование $V-$ образного переключающего режима. Их модель содержит эффекты, которые происходят из-за конечного полярного и неполярного сцепления, квадрупольного упорядочения и поляризационного самовзаимодействия. Минимизировав свободную энергию системы, они рассчитали параметры, в которых были стабильны многие решения при $U = 0$. Они также установили, что в зависимости от значений параметров, полученные решения могут привести к беспороговому или безгистерезисному переключению.

1.4 Поверхностный плазмонный резонанс

1.4.1 Квазистатическое приближение теории Рэлея.

Если у исследованных структур пространственные размеры ниже 50 нм, мы можем соединить макроскопическую диэлектрическую функцию и микроскопическую поляризуемость α. Упругое рассевание света может быть описано с точки зрения Рэлеевского рассеяния[32].

Вывод микроскопической величины α приводится в [33]. Выражение момента диполя P через локальное микроскопическое электрическое поле с одной стороны и связь с диэлектрической функцией ε (через $D = \varepsilon E = E + 4\pi P$), с другой стороны приводит к отношению Клаузиус-Моссотти для сферических частиц [33] :

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi}\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}, \tag{1.13}$$

где V- объем

ε_r- эффективная диэлектрическая функция. Выражения для поперечного сечения рассевания и поглощения следует как [34]

Поперечные сечения в квазистатическом приближении:

$$\mathrm{C}_{sca} = \frac{8\pi}{3}k^4|\alpha|^2, \quad C_{abs} = 4\pi k\xi\{\alpha\}, \quad C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}. \tag{1.14}$$

1.4.2 Теория Ми

Решение уравнений Максвелла для сферических частиц, названо в честь физика Гюстава Ми и разложение для эллиптических частиц стало известно как теория Ми-Ганса. Обзор теории, аннторируемой историческими замечаниями, описан в [35].

Научные разногласия формального решения Ми описаны в [34,36-38]. Здесь мы опишем основные шаги. Мы собираемся вычислить гармонику времени электромагнитного поля сферы произвольного размера, включенного в линейную, изотропную, однородную среду. Из-за сферических проблем симметрии, использование сферической гармонической функции и расширение многополюсников полей является преимуществом. Мы можем ввести векторные

гармоники M и N,удовлетворяющие волне (формула 1.17), и обладают всеми свойствами электромагнитного поля. Скалярная величина ψ называют, производной функцией для этих векторов.С ψ проблема открытия решений для электромагнитных полей уменьшается до сравнительно более простой проблемы решений скалярного волнового уравнения. Симметрия исследуемой проблемы обуславливает выбор производной функции, т.е. в нашем случае ψ является функцией сферических координат :

Скалярное волновое уравнение в сферических координатах

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial^2\varphi}\right]\psi=0 \qquad (1.15)$$

Это уравнение может быть решено простым способом для $\psi(r,\theta,\varphi)$. Это приводит к трем дифференциальным уравнениям и небольшой алгебре [37] мы можем построить решение (1.15) как линейную комбинацию четных и нечетных производных функций [34]:

$$\psi_{lm}=\begin{cases}\cos(m\varphi)\,P_l^m(cos\theta)z_l(kr), & \text{четное решение}\\ sin(m\varphi)\,P_l^m(cos\theta)z_l(kr), & \text{нечетное решение}\end{cases} \qquad (1.16)$$

где $P_l^m(cos\theta)$ полином Лежанра первого рода степени l и порядка m. Символ z_l является заменой для любой из четырех сферических функций Бесселя $j_l, y_l, h_l^{(1)}$ и $h_l^{(2)}$. Из-за полноты каждой отдельной функции правая часть формулы (1.16) ψ_{lm} может быть основанием и любым элементом выполненным в (1.15) и может быть разложен как бесконечный ряд в этих производных функциях. Но так как мы интересуемся решениями уравнений поля, более удобно сделать шаг назад и использовать векторные сферические гармонические функции как основание:

$$\boldsymbol{M}_{lm}=\nabla\mathrm{x}(r\psi_{lm}),\boldsymbol{N}_{lm}=\frac{1}{nk}(\nabla\mathrm{x}\boldsymbol{M}_{lm}). \qquad (1.17)$$

Если u и v являются решениями (1.15), то мы можем получить уравнения электромагнитного поля Максвелла с точки зрения M_u, N_u, M_v и N_v (см. [37]),

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{M}_v+i\boldsymbol{N}_u \qquad (1.18а)$$

$$\boldsymbol{H}=n(-\mathrm{M}_u+i\boldsymbol{N}_v) \qquad (1.18б)$$

Прежде чем мы получим решение Ми для рассеивания плоской волны, мы

должны выразить падающую плоскую волну в тех же самых основных функциях.

Может быть доказано, что выбор u и v вместе с формулой (1.16) образует соответствующее выражение для падающей плоской волны:

$$u = e^{-i\omega t}\cos(\varphi)\sum_{l=1}^{\infty}(-i)^l\frac{2l+1}{l(l+1)}P_l^1(cos\theta)j_l(kr), \quad (1.19а)$$

$$v = e^{-i\omega t}\sin(\varphi)\sum_{l=1}^{\infty}(-i)^l\frac{2l+1}{l(l+1)}P_l^1(cos\theta)j_l(kr), \quad (1.19б)$$

Тогда поле вне сферы дает наложение падающих плоскостей волны и рассеянной волны. Если мы используем граничные условия Максвелла и условия, которые будут удовлетворять бесконечности, то мы получим выражения:

Решения Ми вне рассеянной волны.

$$u = e^{-i\omega t}\cos(\varphi)\sum_{l=1}^{\infty}a_l(i)^l\frac{2l+1}{l(l+1)}P_l^1(cos\theta)h_l^{(2)}(kr), \quad (1.20а)$$

$$v = e^{-i\omega t}\sin(\varphi)\sum_{l=1}^{\infty}b_l(i)^l\frac{2l+1}{l(l+1)}P_l^1(cos\theta)h_l^{(2)}(kr), \quad (1.20б)$$

Точно так же как поле в сфере дает

Решения Ми внутри рассеянной волны.

$$u = e^{-i\omega t}\cos(\varphi)\sum_{l=1}^{\infty}nc_l(-i)^l\frac{2l+1}{l(l+1)}P_l^1(cos\theta)j_l(nkr), \quad (1.21а)$$

$$v = e^{-i\omega t}\sin(\varphi)\sum_{l=1}^{\infty}nd_l(-i)^l\frac{2l+1}{l(l+1)}P_l^1(cos\theta)j_l(nkr), \quad (1.21б)$$

Различное появление функций Бесселя $h_l^{(2)}$ и j_l происходит из-за асимптотического поведения рассеянной волны и возникновении конечного поля. Выражения неопределенных коэффициентов a_l,b_l, c_l, и d_l следуют из граничных условий. После некоторых вычислений [34],[37], мы получаем коэффициенты Ми для внешнего поля с показателем преломления n ($\mu = 1$),

Коэффициенты рассеивания Ми

$$a_l = \frac{n^2\psi_l(nx)\psi_l'(x)-\psi_l(x)\psi_l'(nx)}{n^2\psi_l(nx)\xi_l'(x)-\psi_l(x)\xi_l'(nx)} \quad (1.22а)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(nx)\psi_l'(x)-n\psi_l(x)\psi_l'(nx)}{\psi_l(nx)\xi_l'(x)-n\xi_l(x)\psi_l'(nx)} \quad (1.22б)$$

где мы ввели функции Риккати-Бесселя

Функции Риккати-Бесселя

$$\psi_l(\rho) = \rho j_l(\rho), \qquad \xi_l(\rho) = \rho h_l^{(1)}(\rho) \tag{1.23}$$

Обратим внимание на то, что a_l и b_l сводятся к нулю, когда частица исчезает, таким образом, поле становится рассеянным. Аналогично мы можем получить коэффициенты Ми

Коэффициенты Ми внутри поля.

$$c_l = \frac{\psi_l(x)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(x)}{\psi_l(nx)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(nx)} \tag{1.24а}$$

$$d_l = \frac{n\psi_l(x)\xi_l'(x) - n\xi_l(x)\psi_l'(x)}{n^2\psi_l(nx)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(nx)} \tag{1.24б}$$

1.4.2 Теория Ганса

В 1912 году Ричард Ганс представил свою усовершенствованную теорию Ми[39], которая содержит обобщенное выражение для затухания поперечной области сферы к эллипсоидальным частицам[40]. С помощью этого выражения можно вычислить резонанс поглощения для стержневидных наночастиц. Из-за эллипсоидальной формы, существуют два фундаментальных направления распространения колебаний электронов проводимости; принцип, по которому осциллирующие электроны названы плазмонами подробно описан в разделе 1.4.5. Первое колебание проходит вдоль короткой оси эллипсоида, второе вдоль продольной оси. Оба колебания вызывают разделение заряда и таким образом появляется локальный плазмонный резонанс. Затухание поперечной части (формула 1.25.) предложенное Гансом рассматривают с помощью эллипсоида, размеры которого подчиняются условию : $a > b = c$, как показано на рисунке 1.4

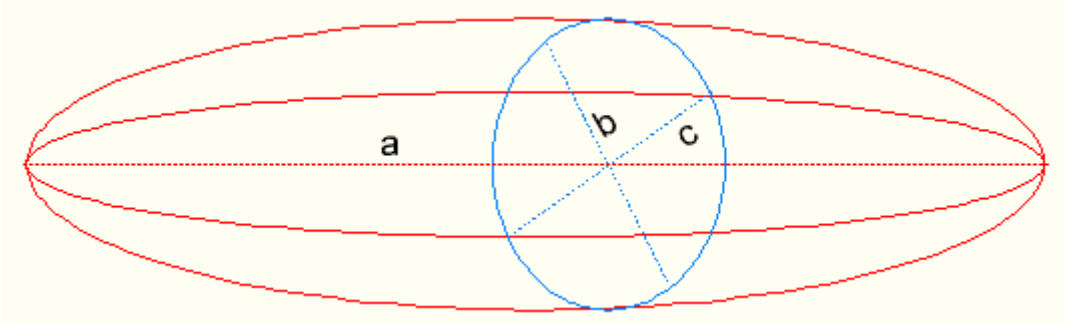


Рисунок 1.4. Схематическое представление эллиптических частиц с размерами: $a > b = c$, где a размер продольной оси, b и c являются размерами поперечных осей.

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{\omega}{3c}\varepsilon_m^{\frac{3}{2}} V_e \sum_j \frac{\left(\frac{1}{P_j^2}\right)\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega)+\frac{1-P_j}{P_j}\varepsilon_m]^2+\varepsilon''(\omega)^2} \quad (1.25)$$

где P_j коэффициент деполяризации вдоль трех осей эллипсоида,

$V_e = \frac{4}{3}abc$ объем эллипсоида, в этом случае $b = c$ тогда $V_e = \frac{4}{3}ab^2$.

Коэффициент деполяризации P_j выражает количество силы, которое стремится восстановить начальное электронное распределение вдоль каждой из осей эллипсоида[41]. Он определяется как[36]:

$$P_a = \frac{1-e^2}{e^2}\left[\frac{1}{2e}\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1\right] \quad (1.26)$$

$$P_b = P_c = \frac{1-P_a}{2} \quad (1.27)$$

где e коэффициент эллиптичности эллипсоида, который относится к отношению его размеров (продольной и поперечной оси) и вычисляется как

$$e = \sqrt{1 - (b/a)^2} \quad (1.28)$$

Эти преобразования дают начало двум возможным плазмонным модам (продольной и поперечной) для эллипсоидальных наночастиц. Продольная мода сильно зависит от отношения размеров. В случае многих металлов, частота ω_pобъема плазмы в области поглощения будет влиять на поведение свободных электронов. Таким образом диэлектрический отклик хорошо описывается простой

моделью Друде.

1.4.3 Решение Ми-Ганса

Дополнительное аналитическое решение для эллиптических сферических частиц – решение Ми-Ганса [34,37]. Распределение параметров для сплюснутых и вытянутых сферических частиц может быть вычислено, пока принято квазистатическое приближение.

Три главных значения $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$тензора поляризуемости могут быть вычислены с [34].

Поляризация для решения Ми-Ганса

$$\alpha_i = \frac{V}{4\pi}\left(L_i + \frac{1}{\varepsilon_r - 1}\right)^{-1}. \quad (1.29)$$

Геометрические факторы L_i связаны с частицей формируют правило $L_1 + L_2 + L_3 = 1$. Таким образом для сферы мы получаем фактор $L_i = \frac{1}{3}$ для всего i и мы возвратимся к отношению Клаузиуса-Моссотти (1.15).

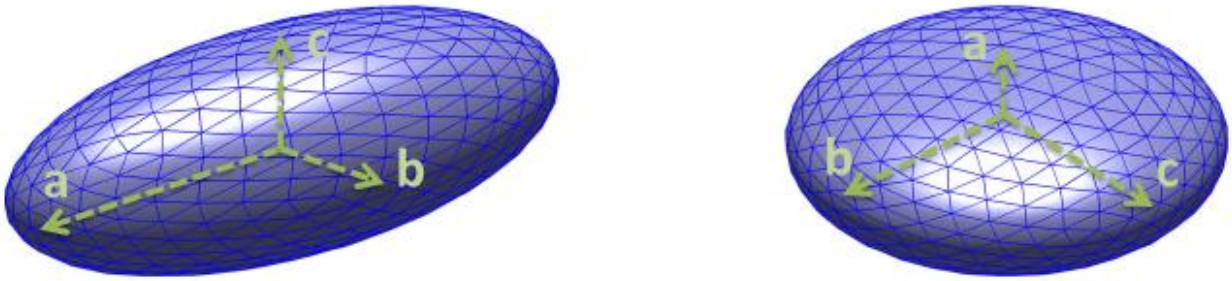


Рисунок 1.5. : Вытянутый ($a > b = c$) и сплюснутый $a < b = c$) эллипсоид.

Для произвольного отношения полуоси частицы a, b и c фактора L_i могут быть вычислены [34]

$$L_1 = \int_0^\infty \frac{abc\, ds}{2(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{1/2}} \quad (1.30)$$

с периодическими изменениями для L_2 и L_3. Для особого случая сферических частиц ($b = c$ см. рис 1.5) мы получаем решения [34]

Вытянутый ($a > b$): $L_1 = \frac{1-e^2}{e^2}\left(-1 + \frac{1}{2e} ln \frac{1+e}{1-e}\right),\ e = 1 - \left(\frac{b^2}{a^2}\right)$

Сплюснутый ($a < b$): $L_1 = \frac{1+f^2}{f^2}\left(1 - \frac{1}{f} arctanf\right),\ f = \left(\frac{b^2}{a^2}\right) - 1$

Соответствующие поперечные сечения следуют из рис 1.5, с $\alpha = \sum_i \alpha_i e_i$, где e_i – поляризация света.

1.4.4 Модель Друде.

В 1900 году немецкий физик Пол Друде представил новую теорию электропроводности и теплопроводности металлов, применяя кинетическую теорию газа в металла, которая рассматривает газ электронов[43, 44]. Модель Друде предполагает, электроны проводимости в металле можно рассматривать как молекулы в кинетической теории газа. Он предположил, что электроны перемещаются, в то время как положительные ионы металла неподвижны. Во время их перемещения электроны будут постоянно рассеиваться на оба положительных фона, а также на другие электроны. Эта ситуация схематично показана на рис. 1.6

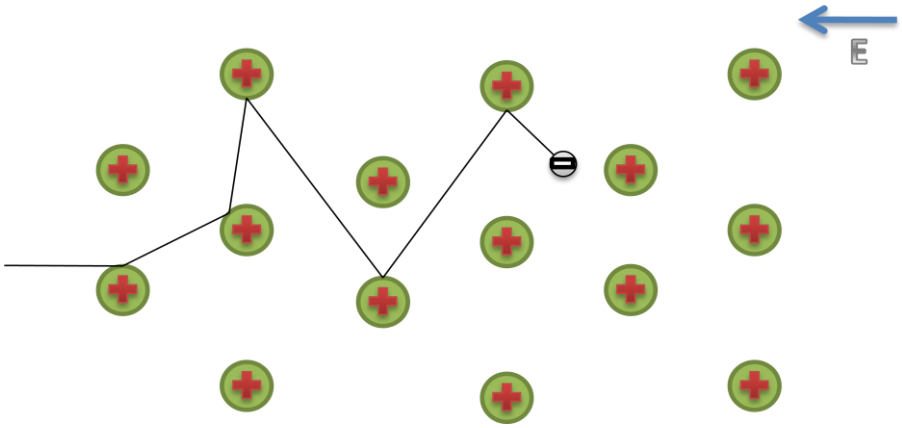


Рисунок 1.6 Модель Друде электроны (отображаются черным) постоянно сталкиваются между более тяжелыми неподвижными кристаллическими ионами (отображаются зеленым)

Согласно модели свободных электронов, диэлектрическая функция свободных электронов может быть представлена как:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m\omega^2} \quad (1.31)$$

где n - плотность электронов,

ε_0 - диэлектрическая постоянная вакуума,

e и mзаряд электрона и масса соответственно.

В среде с равной концентрацией положительных и отрицательных зарядов, частота объема плазмы может быть представлена как:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (1.32)$$

Переписывая результаты, полученные в формулах 1.31 и 1.32, диэлектрическая функция будет представлена:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.33)$$

Вводя постоянную смещения ε_∞, которая вносит эффект межзонного перехода в частотах выше частоты плазмы, которую модель Друде не включает, диэлектрическая функция представлена как:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.34)$$

Все в представленном разделе используется для того, чтобы интерпретировать взаимодействие плазмона с различными наноструктурами.

1.4.5 Плазмоны

В металлах плазмоны могут быть описаны как колебания свободных электронов плотности относительно фиксированного положительного ионного фона. Это колебание продольное и происходит из-за дальнего радиуса взаимодействия электронов вызванного кулоновскими силами. Визуализировать данное явление можно с помощью прямоугольной металлической плиты, которая помещена во внешнее электрическое поле, которая изображена в левой части рисунка 1.7. Электроны начнут двигаться в правую сторону, одновременно раскрывая положительные ядра(ионы) на левой стороне. Электроны будут двигаться до тех пор, пока они не нейтрализуют поле в металле. Если внешнее

поле будет выключено, то электроны начнут перемещаться в левую сторону, отражаясь друг от друга и притягиваясь к ионам, оставшимся на левой стороне. Электроны будут совершать колебания с частотой приведенной в формуле 1.32.

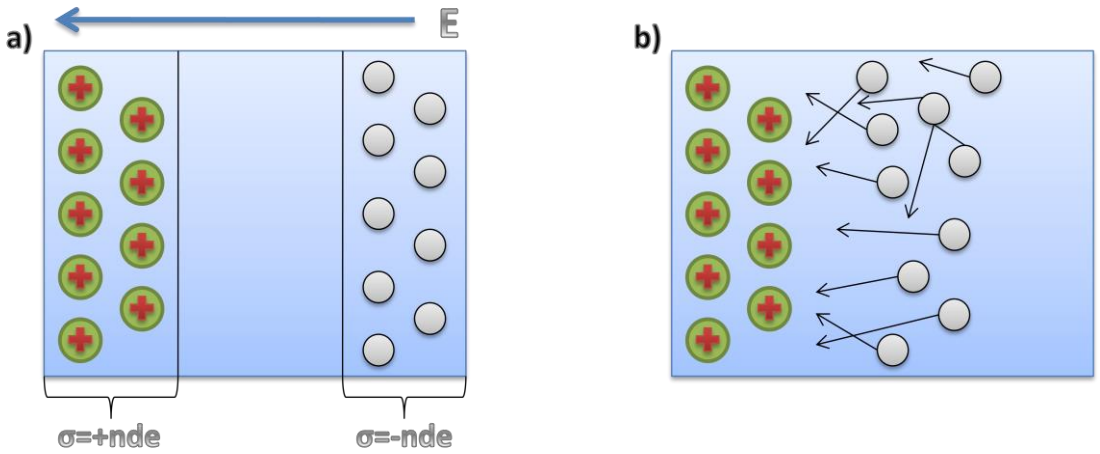


Рисунок 1.7 Схематичное колебание плазмонов. Зеленые сферы – зафиксированные положительные ионы, серые сферы – электронный газ. Рис.(А). Разделение зарядов из-за приложенного внешнего электрического поля. Рис.(Б). Без внешнего поля. Электроны колеблются, чтобы отменить разделение зарядов.

Такие колебания плазмонов в газообразных разрядах были практически и теоретически исследованы Тонксом и Лэнгмюром[45]. Эти совокупности колебаний плазмы в металле с частотой(формула 1.32), данной моделью Друде, вызваны объемом или объемной плазменных волн. С учетом того, что диэлектрическая функция (формула 2.1) комплексная и представляет собой коэффициент затухания, то можно записать:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{1.35}$$

где γ представляет собой коэффициент затухания, который связывает скорость Ферми и средний пробег электрон между процессами рассеивания $\gamma = V_F/l$.

Реальная и мнимая части $\varepsilon(\omega)$ могут быть записаны:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} \tag{1.36}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \tag{1.37}$$

Используя формулу 1.36 можно вывести частоту системы, которая ниже частоты объема плазмы металла $\varepsilon' < 0$. Это происходит из-за колебания электронов вне фазы с вектором световой волны электрического поля[46].

Условие, где $\varepsilon'(\omega) = 0$[47], определяет частоту продольных колебаний. Таким образом, продольная частота плазмонов может быть записана как:

$$\omega_p^2 = \omega^2 + \gamma^2 \quad (1.38)$$

Колебания длятся, пока энергия не уменьшается из-за затухания. Изображения колебания частиц описывают с помощью плазмонов. Плазмоны играют большую роль в оптических свойствах металлов. Падающий свет, частота которого ниже частоты плазмонов отражается, потому что электроны в металле экранируют электрическое поле света. Свет с частотами выше частоты плазмонов проходит, потому что электроны не могут быстро реагировать, чтобы экранировать его. У некоторых металлов, таких как золото и медь, есть электронные переходы межгрупп в видимом диапазоне, в результате чего они поглощают определенный свет. Объем плазмона характеризует свойства материалов – металлов, но это явление не сможет описать структуру поверхности. Необходимо ввести другой термин, который объяснил поверхностные вклады, т.е. поверхностные плазмоны.

1.4.6 Поверхностные плазмоны.

Важным продолжением физического явления плазмонов было введение понятия «поверхностных плазмонов». Они являются результатом решения уравнений Максвелла, дающих поверхностную связанную моду на границе раздела металла и диэлектрика. Другими словами поверхностные плазмоны являются колебаниями электронов, которые могут существовать на границе любых двух сред, которые должны выполнять одно условие: реальная часть диэлектрической функции материала должна изменить знак при переходе через границу(например граница металл-диэлектрик: тонкая пленка на стекле). В этом взаимодействии, отклик свободных электронов совместный, колеблясь в

резонансе со световой волной. Поверхностные плазмоны имеют более низкую энергию, чем объем плазмонов.

Частота ω продольных колебаний связана с волновым вектором k_{SP}дисперсионным отношением $\omega(k_{SP})$. Волновой вектор k_{SP} параллелен поверхности; $k_{SP} = 2\pi/\lambda_p$, где λ_p длина волны колебания плазмы. Решая уравнения Максвелла с граничными условиями приводят к отношению дисперсии поверхностных носителей в среде [48,49], т.е. частотная зависимость поверхностных плазмонов от волнового вектора:

$$k_{SP} = k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_m\varepsilon_d}{\varepsilon_m+\varepsilon_d}} \quad (1.39)$$

где ε_m - частотная зависимость проницаемости металла,

ε_d - проницаемость диэлектрического материала,

$k_0 = \omega/\mathrm{c}$ волновой вектор свободного пространства.

Связь поверхностного плазмона с фононами, образует скрещенное возбуждение вызванное поверхностью – поляритон плазмонов (SPP) [50]. Этот SPPможет проходить вдоль поверхности металла (рисунок 1.8) пока энергия не потрачена через поглощение в металле или через излучение в свободное пространство под некоторыми особыми условиями.

Существование поверхностных плазмонов было сначала предсказано в 1957 году Р.Х.Ричи [51]. В следующие два десятилетия, поверхностные плазмоны были подробно изучены многими учеными [48,52-54].

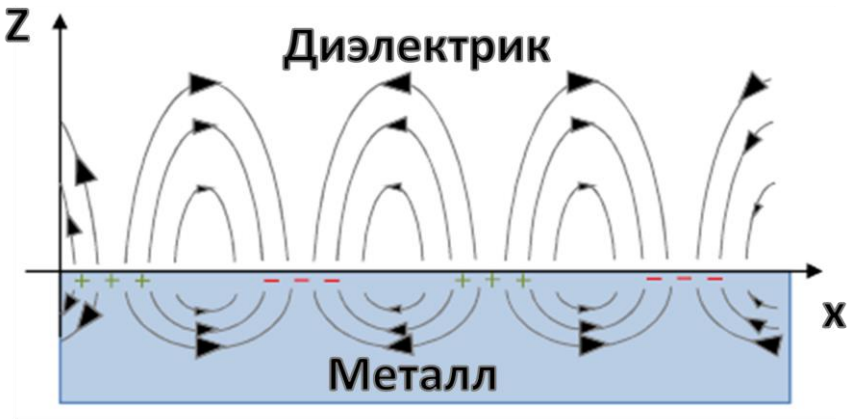


Рисунок1.8 Схематическая диаграмма, иллюстрирующая поляризацию поверхностных плазмонов [55].

Так как поверхностные плазмоны могут возбуждаться на границе металл – диэлектрик, то они будут появляться на больших поверхностях, а также на маленьких, как наночастицы.

1.4.7 Локальные поверхностные плазмоны сфер и цилиндров.

Размер металлических наночастиц настолько мал, что в свет могут легко проникать целые наночастицы и хвататься за все электроны зоны проводимости. Результат взаимодействия электромагнитной волны и частиц состоит в том, что волна электронов зоны проводимости перемещается относительно положительно заряженных ионов, которая формирует металлическую решетку (Рис.1.9). Эти колебания не распространяются на большие расстояния, но только происходят в размерах частиц. Следовательно, они вызывают локальный поверхностный плазмон и частота этих колебаний –локальный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR). Подобный поверхностный плазмон, LSPRчувствителен к изменениям в локальной диэлектрической среде(т.е. локальной плотности оптических состояний (LDOS)), например сферическая форма) и размере (т.е. для частиц больше 20 нм) [56-59] и к отношениям формы (например, эллипсоидальные частицы) [42,60].

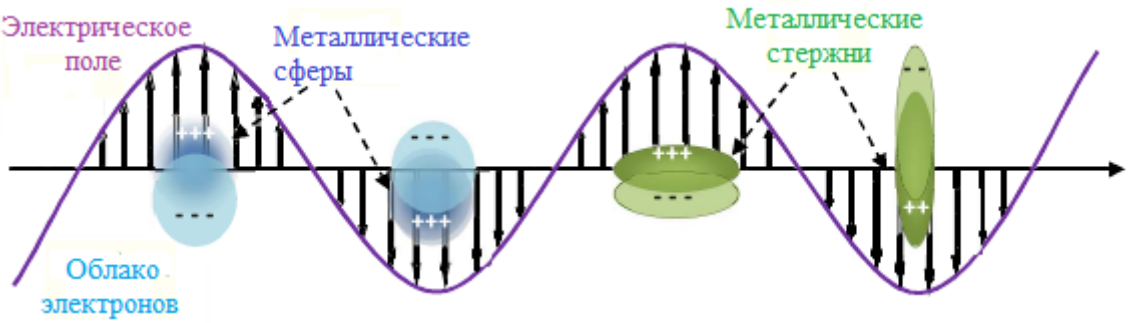


Рисунок 1.9. Схематическая иллюстрация колебаний возбужденного дипольного поверхностного плазмона.

Электрическое поле поступающей электромагнитной волны вызывает поляризацию свободных электронов относительно намного более тяжелых ионных ядер наночастиц. Спектр различных зарядов испытывающий только на границе наночастиц, которая в свою очередь действует как сила восстановления. Таким образом колебания дипольных электронов создают локальный поверхностный плазмонный резонанс. В случае цилиндра(правая часть изображения) два колебания продольных и поперечных поверхностных плазмонных резонанса могут быть возбужденными.

1.4.8 Взаимодействие поверхностных плазмонов – поверхностные плазмоны на сетке.

Как уже упомянуто, взаимодействие между поверхностными зарядами и электромагнитным полем приводит к возбуждению SPPs. Их дисперсионное отношение $\omega(k_x)$расположено на правой и левой линиях, это означает, что поверхностные плазмонные поляритоны имеют волновой вектор больший, чем световая волна той же энергии, распространяющаяся вдоль поверхности [Рис. 1.10.] [48].

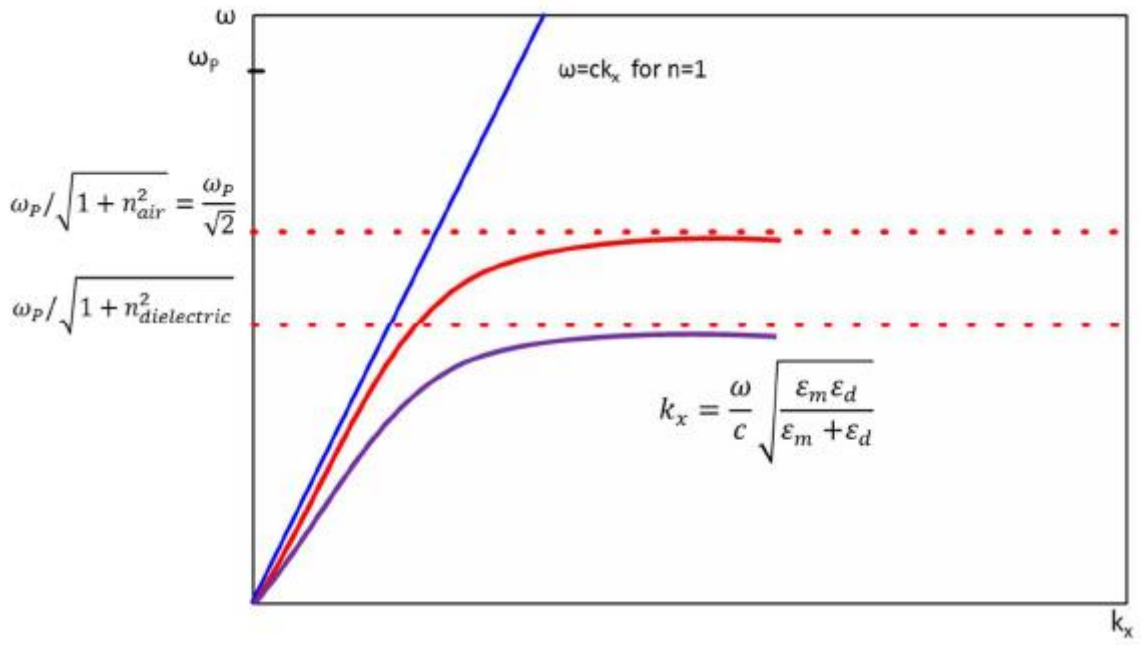


Рисунок1.10. Кривая дисперсии для поверхностного плазмонного поляритона. Для маленького волнового вектора kx, кривая поверхностного плазмонного поляритона (красная) приближается к световой линии(синий).

Чтобы получить резонирующее возбуждение, каждому необходима частота и импульс, соответствующий входящий свет и поверхностный плазмонный поляритон. Для дисперсионного отношения очевидно, что есть несоответствие импульса между входящим светом и поверхностным плазмоном, так , чтобы связь была запрещенной. Для эффективной связи света и поверхностного плазмона необходимо удовлетворить два условия. Во-первых, импульс должен быть постоянный, чтобы связь была физически возможной, и во-вторых, нужно соответствие частоты света к частоте возбуждения поверхностных плазмонов. Есть три основных метода, которые обеспечивают недостающий импульс. В первом для увеличения импульса падающего света используется призменная связь [54,55]. Второй – рассеяние топологических дефектов на поверхности, таких как субволновые барьеры или дырки, которые обеспечивают удобный способ генерации SPsлокально [61,62]. В третьем методе используется периодические дефекты поверхности металлов [63], подробно описанные Райером[48]. Действительно, уже в 1902 году Вуд сообщил об аномальном поведении при

дифракции света металлическими дифракционными решетками [64] –известно, что некоторые из этих явлений возникают из-за связи с SPs. Дифракция (рассеяние) света на металлической дифракционной решетке позволяет падающему свету согласовываться с импульсом, и таким образом связываться с SPs[48]. Важно отметить, что обратный процесс также позволяет в противном случае не излучающему SP- режиму с контролируемой скоростью сориентироваться с хорошей эффективностью [65,66], что имеет значение для разработки фотонных схем на основе SP.

1.5 Уравнения электромагнитных полей.

1.5.1 Уравнения Максвелла в среде.

Большинство электромагнитных явлений, открытых в металлах, хорошо описаны в классической электродинамики, которая базируется на макроскопических уравнениях Максвелла[67]. Эти уравнения предполагают использование статистически усредненных (по совокупности эквивалентной системы) электрических и магнитных полей. Практически, усреднение в пространстве выполнено в малом объеме, которое намного меньше длины волны, но намного больше, чем межатомное расстояние. В этом приближении, мы пренебрегаем колебаниями всех полей, которые происходят на атомном уровне и рассматриваем только макроскопический отклик среды.

В отсутствие внешнего заряда и тока, макроскопические уравнения Максвелла электромагнитных полей в среде могут быть описаны следующих образом:

$$\nabla\times\mathrm{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t}, \qquad \nabla\cdot E=4\pi\rho, \tag{1.40}$$

$$\nabla\times\mathrm{B}=\frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}j, \qquad \nabla\cdot B=0, \tag{1.41}$$

где E - вектор напряженности электрического поля,

B- вектор магнитной индукции,

ρ – плотность индуцированного внутреннего заряда,

j - плотность индуцированного электрического тока,

c- скорость света в вакууме.

Индуцированный заряд и ток включают отклик среды на электромагнитное поле, как результат этого – поляризация и намагниченность .

В общем, индуцированный заряд и ток дают с поляризацией P и намагниченностью M поля,

$$\rho=-\nabla\cdot P, \tag{1.42}$$

$$j=\frac{\partial P}{\partial t}+c\nabla\times M, \tag{1.43}$$

что позволяет нам переписать макроскопические уравнения Максвелла в

более простой форме,

$$\nabla\times\mathrm{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t},\ \nabla\cdot D=0, \tag{1.44}$$

$$\nabla\times\mathrm{H}=\frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t},\ \nabla\cdot B=0, \tag{1.45}$$

где D и H вспомогательные поля, названные электрическим смещением и магнитным полем, которые введены в формулу для поляризации и намагниченности среды,

$$D=E+4\pi P, \tag{1.46}$$

$$H=B-4\pi M. \tag{1.47}$$

Следовательно, уравнения Максвелла в среде дают отношение между двумя парами электрических (E,D) и магнитных (B,H) полей. Формулы (1.46) и (1.47) не показывают окончательные уравнения, пока мы предусмотрим зависимость отклика электрических и магнитних полей. В общем, эта зависимость дает зависимость векторов функции поляризации $P=P(E)$ и намагниченности $M=M(B)$, что в конечном счете дает важную зависимость для вспомогательных полей $D=D(E)$ и $H=H(B)$.

1.5.2 Уравнения связи

Установление зависимости для $D(E)$ и $H(B)$ является ключевым вопросом для описания среды электромагнитных полей. В общем, эти зависимости не линейны. Однако для E и B поля не слишком большие, вспомогательные поля $D(E)$ и $H(B)$могут быть аппроксимированы с помощью линейной функции. Это так называемое линейное электродинамическое приближение. В этой аппроксимации, отклик среды дает точку r и момент t и предполагает линейную функцию электромагнитного поля и точку r' во все предыдущие моменты $t<t'$ в соответствии с принципом причинной связи,

$$D_i(r,t)=\int_{-\infty}^{t}dt'\int dr'\varepsilon_{ij}(r,r',t,t')E_j(r',t'), \tag{1.48}$$

$$B_i(r,t)=\int_{-\infty}^{t}dt'\int dr'\mu_{ij}(r,r',t,t')H_j(r',t') \tag{1.49}$$

Обратим внимание, что мы пишем зависимость $B(H)$ вместо $H(B)$. Это

вызывает симметрию уравнений Максвелла, наблюдаемую относительно области поля пар$\{E, D\}$ и $\{H, B\}$. После этой симметрии более правильно рассмотреть зависимость $B(H)$, скорее чем $H(B)$. Поэтому поле H - магнитное поле, по аналогии с электрическим полем E, хотя – это на самом деле вспомогательное количество.

Функции $\varepsilon_{ij}(r, r', t, t')$ и $\mu_{ij}(r, r', t, t')$ в формулах 1.48 и 1.49 характеризуют зависимость передачи отклика материала от одной точки пространства и времени до другой. Для среды, которая в пространстве и времени является гомогенной, функции ε_{ij}и μ_{ij}зависят от различий$r - r'ut - t'$. В этом случае

$$D_i(r,t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \int dr' \varepsilon_{ij}(r - r', t - t') E_j(r', t'), \quad (1.50)$$

$$B_i(r,t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \int dr' \mu_{ij}(r - r', t - t') H_j(r', t') \quad (1.51)$$

Выполняя преобразование Фурье,

$$G(r,t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint G(\omega, k) e^{i(k \cdot r - \omega t)} d\omega dk,$$

D_i, E_j, B_i и H_i в (r, t)пространстве, мы получаем зависимости для полей в пространстве частота- волновой вектор (ω, k),

$$D_i(\omega, k) = \varepsilon_{ij}(\omega, k) E_j(\omega, k), \quad (1.52)$$

$$B_i(\omega, k) = \mu_{ij}(\omega, k) H_j(\omega, k), \quad (1.53)$$

Здесь $\varepsilon_{ij}(\omega, k)$ и $\mu_{ij}(\omega, k)$ тензоры комплексных диэлектрической постоянной и проводимости дают

$$\varepsilon_{ij}(\omega, k) = \int_0^{\infty} dt_1 \int dr_1 \varepsilon_{ij}(r_1, t_1) e^{-i(k \cdot r_1 - \omega t_1)}, \quad (1.54)$$

$$\mu_{ij}(\omega, k) = \int_0^{\infty} dt_1 \int dr_1 \mu_{ij}(r_1, t_1) e^{-i(k \cdot r_1 - \omega t_1)}, \quad (1.55)$$

где $r_1 = r - r'$ и $t_1 = t - t'$

Для изотропной среды, свойства которых идентичны в любом направлении $\varepsilon_{ij}(\omega, k)$ и $\mu_{ij}(\omega, k)$ могут состоять из единичного тензора δ_{ij} и тензора $k_i k_j$, так как они два тензора второго порядка, сформированные из вектора k. В этом случае мы имеем,

$$\varepsilon_{ij}(\omega,k)=\left(\delta_{ij}-\frac{k_ik_j}{k^2}\right)\varepsilon_t(\omega,k)+\frac{k_ik_j}{k^2}\varepsilon_1(\omega,k), \quad (1.56)$$

$$\mu_{ij}(\omega,k)=\left(\delta_{ij}-\frac{k_ik_j}{k^2}\right)\mu_t(\omega,k)+\frac{k_ik_j}{k^2}\mu_1(\omega,k), \quad (1.57)$$

Следовательно среди 9 компонентов каждый тензор ε_{ij}и μ_{ij} только 2 компоненты независимы, а именно $\varepsilon_t(\omega,k)$ и $\varepsilon_1(\omega,k)$ для $\varepsilon_{ij,}$и $\mu_t(\omega,k)$и $\mu_1(\omega,k)$ для μ_{ij}. Значения тех компонентов станет понятным, если мы напишем D и B в векторной форме,

$$D(\omega,k)=\varepsilon_t(\omega,k)\frac{k\times(E\times k)}{k^2}+\varepsilon_1(\omega,k)\frac{k(E\cdot k)}{k^2}, \quad (1.58)$$

$$B(\omega,k)=\mu_t(\omega,k)\frac{k\times(H\times k)}{k^2}+\mu_1(\omega,k)\frac{k(H\cdot k)}{k^2}. \quad (1.59)$$

Согласно этим выражениям, $\varepsilon_1(\omega,k)$ и $\mu_1(\omega,k)$ дают среде отклик продольного электрического $(E\times k=0)$ и магнитного $(H\times k=0)$ полей, в то время как $\varepsilon_t(\omega,k)$ и $\mu_t(\omega,k)$ описывают отклик поперечного электрического $(E\cdot k=0)$ и магнитного $(E\cdot k=0)$ полей.

1.5.3 Временная и пространственная дисперсия в металлах.

В общем случае, оба тензораε_{ij} и μ_{ij}зависят от частоты ω и от волнового вектора k. В конечном счете, дисперсия любого электромагнитного импульса происходит в пространстве, как компонент Фурье,

$$G(\omega,k)e^{i(k\cdot r-\omega t)} \quad (1.60)$$

с различными ω и k (что включает импульсы в соответствии с преобразованиями Фурье) распространяющимися с различными фазовыми скоростями ω/k. Следовательно, материалы со свойствами, проявляющими дисперсионную зависимость от частоты и волнового вектора. Частотная зависимость тензора ε_{ij} и μ_{ij}описывающая временную дисперсию электромагнитного поля, в то время как зависимость волнового вектора дает пространственную дисперсию.

В оптическом диапазоне, особенность металлов – очень сильная временная дисперсия. Она возникает из-за инерции и трения электронов в металле, что

делает поляризацию и намагниченность инерционными в отношении электрических и магнитных полей. Следовательно, отклик металлов дает момент t, зависящий от величины электрических и магнитных полей во все моменты$t' < t$.

Интервал времени $\tau = t - t'$ для которого предыдущее все еще имеет значительный эффект определен для металлов, как характеристическая частота ω_s. Очевидно, что при колебаниях электромагнитного поля в очень высокой частоте $\omega \gg \omega_s$, электроны не имеют достаточного количества времени для формирования значительной поляризации и намагниченности. В конечном счете этот результат в очень слабой временной дисперсии с

$$\varepsilon_{ij}(\omega \to \infty) = \delta_{ij}\,, \mu_{ij}(\omega \to \infty) = \delta_{ij} \tag{1.61}$$

Однако частота ω ниже или близка к характеристической частоте ω_s, временная дисперсия увеличивается и становится значительной.

В общем характеристическая частотаω_s, отличается для электрических (ω_E) и магнитных (ω_H) свойств металлов. Для диамагнитных и парамагнитных металлов магнитная характеристическая частота ω_Hобычно лежит намного ниже оптического диапазона, в то время как электрическая частота ω_E изменяется от инфракрасной до ультрафиолетовой области[69]. Поэтому большинство диамагнитных и парамагнитных металлов теряют их магнитные свойства рано, перед достижением оптического диапазона. Следовательно, начиная с оптических частот они обладают

$$\mu_t = \mu_1 = 1, \tag{1.62}$$

с временной дисперсией дающей $\varepsilon_{ij}(\omega)$.

Для ферромагнитных металлов, ситуация отличается, так как они магнитно анизотропны. Их μ_{ij} отличаются (формула 1.57) и содержит дополнительные компоненты, которые медленно уменьшаются с частотой[69]. Вследствие этих дополнительных компонент, ферромагнетики могут оставаться анизотропными даже в относительно высокой частоте. Поэтому, мы не рассматриваем ферромагнитные металлы и изучаем только немагнитные материалы.

Для магнитно неактивных металлов удовлетворяющих условиию (1.58), дисперсия дает зависимость $\varepsilon_{ij}(\omega, k)$. В оптическом диапазоне, преимущественно частотная зависимость со слабой зависимостью волнового вектора. В общем, пространственная дисперсия $\varepsilon_{ij}(\omega, k)$ может появиться из нелокального отклика металлов электрического поля вызванной переносными процессами. Физически, это дает поляризационный вектор $P(r, t)$ определяемый электрическим полем $E(r', t)$, взятый в близости точки r. Каждая область, в которой есть не локализованный участок определена характеристической длинной металлов a_s. Чем меньшеa_s, по сравнению с длиной волны $2\pi/k$, тем более слабее пространственная дисперсия. Для металлов, характеристическая длина дает Дэбаевскую длины экранирования

$$a_s = V_F/\omega_{pf} \tag{1.63}$$

где $V_F = \frac{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\hbar n_f^{\frac{1}{3}}}{m}$

$\omega_{pf} = (\frac{4\pi e^2 n_f}{m})^{1/2}$ - скорость на уровне Ферми и частота свободных электронов, с n_f, m и e означающими концентрацию, массу и заряд свободных электронов, соответственно. В оптическом диапазоне, это дает $ka_s \ll 1$. Следовательно пространственная поляризация металлов слабая в этом частотном диапазоне и вносит незначительные небольшие количества ε_1 и ε_t.

После строго рассмотрения динамики электронов в оптическом режиме[70,71], поперечные и продольные компоненты сложного тензора диэлектрической постоянной могут быть написаны :

$$\varepsilon_t(\omega, k) = \varepsilon(\omega) - \frac{1}{5}\frac{\omega_{pf}^2}{\omega(\omega+i\upsilon)}\frac{k^2 V_F^2}{\omega^2}, \tag{1.64}$$

$$\varepsilon_1(\omega, k) = \varepsilon(\omega) - \frac{3}{5}\frac{\omega_{pf}^2}{\omega(\omega+i\upsilon)}\frac{k^2 V_F^2}{\omega^2}, \tag{1.65}$$

где первый член в каждом уравнении справа $\varepsilon(\omega)$, связан с полной временной дисперсией в отсутствие пространственной, в то время как второй член дает пространственную дисперсию (с υ электронного столкновения частоты). Поскольку каждый может увидеть, что второй член

пропорционален $k^2 a_s^2$ и следовательно вносит незначительные небольшие количества в оптический диапазон. Поэтому мы можем рассматривать $\varepsilon_{ij}(\omega, k)$ как зависимость только от частоты, тогда

$$\varepsilon_{ij}(\omega, k) = \varepsilon(\omega)\delta_{ij}, \tag{1.66}$$

с

$$\varepsilon_t(\omega, k) = \varepsilon_1(\omega, k) = \varepsilon(\omega).$$

Следовательно магнитно неактивные металлы хорошо описаны в аппроксимации локального отклика, где материальная зависимость

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega), B(\omega) = H(\omega) \tag{1.67}$$

полностью дает скалярную комплексную диэлектрическую проницаемость ε(ω).

1.6 Аппроксимация локального отклика

1.6.1 Энергия электромагнитных полей в металлах

Согласно уравнениям Максвелла, распределение электромагнитных полей в среде подчиняется закону сохранения энергии. Для магнитно неактивных металлов это может быть записано следующим:

$$-\frac{\partial}{\partial t}\frac{E^2+H^2}{8\pi} = \frac{c}{4\pi}\nabla\cdot(E\times H) + j\cdot E. \quad (1.68)$$

Левая часть этого уравнения дает уменьшение плотности энергии

$$U_0 = \frac{E^2+H^2}{8\pi} \quad (1.69)$$

электрические E и магнитные H поля в объеме dV за время dt, и правая часть уравнения представляют 2 механизма изменения энергии. Первый механизм – это излучение энергии выхода из объема dV. Это вклад дает дивергенцию вектора Пойтинга,

$$S = \frac{c}{4\pi}E\times H, \quad (1.70)$$

которая рассматривает энергетический поток плотности электромагнитного поля. Следующий механизм – работа, сделанная полем в среде внутреннего заряда, описанная с помощью плотности энергии

$$Q_{med} = j\cdot E. \quad (1.71)$$

В общем, Q_{med}состоит из плотности энергии Q_{dis}и изменение плотности энергии U_{pol} сохраненной в среде в форме поляризации поля P,

$$Q_{med} = Q_{dis} + \frac{\partial U_{pol}}{\partial t}. \quad (1.72)$$

Следовательно, закон сохранения для полного электромагнитного поля в среде может быть записан как

$$-\frac{\partial U}{\partial t} = \nabla\cdot S + Q_{dis}, \quad (1.73)$$

где $U = U_0 + U_{pol}$ общее количество плотности энергии в трех полях E,H и P.

Получив характеристики энергии в аппроксимации локального отклика, мы посчитаем усредненную по времени величину Q_{med},

$$\overline{Q_{med}}=\frac{1}{2}Re(j\cdot E^{*})=\frac{1}{2}Re\left(\frac{\partial P}{\partial t}\cdot E^{*}\right), \quad (1.74)$$

предположение, что электромагнитное поле не только монохроматическое, но имеет маленькую ширину частоты,

$$E=E_0(t)e^{-i\omega t}, H=H_0(t)e^{-i\omega t}, \quad (1.75)$$

где $E_0(t)$ и $H_0(t)$ медленно изменяющиеся функции по сравнению с $e^{-i\omega t}$. Делая это, мы можем получить эффект сильной временной дисперсии, это сделает значительный вклад сохраненной энергии в металле[69],

$$\overline{Q_{med}}=\frac{\partial}{\partial t}\frac{|E|^2}{16\pi}\left[\frac{\partial(\omega\varepsilon')}{\partial\omega}-1\right]+\frac{\omega}{8\pi}\varepsilon''|E|^2. \quad (1.76)$$

Следовательно, мы получаем, что усредненная по времени плотность энергии полного электромагнитного поля будет

$$\overline{U}=\frac{1}{16\pi}\left[\frac{\partial(\omega\varepsilon')}{\partial\omega}|E|^2+|H|^2\right], \quad (1.77)$$

с дисперсионным эффектом дающим функции $\partial(\omega\varepsilon')/\partial\omega$, где ε' реальная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$. Для усредненной по времени величины рассеивания, мы получаем

$$\overline{Q_{dis}}=\frac{\omega}{8\pi}\varepsilon''|E^2|, \quad (1.78)$$

где ε'' мнимая часть $\varepsilon(\omega)$. Таким образом мы получили, что реальная часть диэлектрической проницаемости определяет энергию электромагнитного поля, в то время как мнимая часть описывает рассеивание в металле.

1.6.2 Свойства диэлектрической проницаемости

Как мы раньше видели, линейная диэлектрическая проницаемость играет существенную роль в описании взаимодействия электромагнитных полей со средой. Поэтому это имеет огромное значение в понимании главных свойств $\varepsilon(\omega)$.

Некоторые общие свойства линейной диэлектрической проницаемости могут быть получены непосредственно из общего определения $\varepsilon_{ij}(\omega,k)$ (см.формулу 1.55). Обратим внимание, что различия между тензорами $\varepsilon_{ij}(r,t)$ и

$\varepsilon_{ij}(\omega, k)$ в этом уравнении – форма простой реальной функции, поскольку она связывает реальные поля $D(r,t)$ и $E(r,t)$, в то время как последний вообще комплекс. Учитывая эту особенность, мы можем записать симметричное отношение для $\varepsilon(\omega)$ относительно ω,

$$\varepsilon(-\omega) = \varepsilon^*(\omega). \tag{1.79}$$

В выражении реальная $\varepsilon'(\omega)$, и мнимая $\varepsilon''(\omega)$ части $\varepsilon(\omega)$, могут быть переписаны следующим образом:

$$\varepsilon'(-\omega) = \varepsilon'(\omega), \quad \varepsilon''(-\omega) = -\varepsilon''(\omega). \tag{1.80}$$

Также формула (1.55) дает величину $\varepsilon(\omega)$ для $\omega \to \infty$,

$$\varepsilon(\omega \to \infty) = 1,$$

и , либо,

$$\varepsilon'(\omega \to \infty) = 1, \qquad \varepsilon''(\omega \to \infty) = 0. \tag{1.81}$$

Термодинамические свойства линейной диэлектрической проницаемости могут быть получены, если мы рассматриваем плотность энергии полного электромагнитного поля $\overline{U}$, и величину энергетического рассеивания, $\overline{Q_{dis}}$, полученную в формулах (1.77) и (1.78), соответственно. Таким образом, при термодинамическом равновесии, $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ должны показать

$$\frac{\partial}{\partial\omega}[\omega\varepsilon'(\omega)] \geq 0, \qquad \omega\varepsilon''(\omega) \geq 0. \tag{1.82}$$

Кроме того, линейная диэлектрическая проницаемость, как функция частоты аналитична в верхней полуплоскости [68,72] и, следовательно, выполняет соотношение Крамера - Кронига

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(x)}{x-\omega} dx, \tag{1.83}$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(x)-1}{x-\omega} dx, \tag{1.84}$$

где P обозначает главное значение по Коши.

Эти отношения показывают, что из-за принципа причинной связи, реальная и мнимая части линейной диэлектрической проницаемости зависимы. В моделирование отклика среды, удобно рассматривать $\varepsilon''(\omega)$, как независимую функцию. Тогда функция $\varepsilon''(\omega)$ может быть получена из формулы 1.83 как

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (1.85)$$

где мы приняли во внимание симметрию условия для ε'' в отношении ω. Следовательно $\varepsilon'(\omega)$ может быть полностью восстановлена, без любых дополнительных предположений, если м знаем зависимость $\varepsilon''(\omega)$ в целом спектральном диапазоне.

1.7 Матричный метод Джонса

1.7.1 Вектор Джонса

Вектор Джонса, введенный Джонсом в 1941 г. [73], описывает поляризованный луч с максимальной алгебраической краткостью и чрезвычайно удобен при решении тех задач, в которых важно учитывать фазовые соотношения между пучками[74].

Вектор Джонса представляет собой столбец из двух элементов, который описывает форму поляризации пучка и амплитуду компонент в некоторой точке луча. Если свет распространяется вдоль оси Z, то вектор имеет общую форму

$$\begin{bmatrix} m \\ n \end{bmatrix}, \text{ или } \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}, \text{ или } \begin{bmatrix} A_x e^{i(\varepsilon_x + 2\pi\nu t)} \\ A_y e^{i(\varepsilon_y + 2\pi\nu t)} \end{bmatrix}, \tag{1.86}$$

где E_x и E_y — скалярные компоненты электрического вектора в определенный момент вдоль осей X и У,

A_x— максимальная величина E_x,

A_y— максимальная величина E_y;

ε_x — фаза компоненты E_x в момент времени $t = 0$ в заданной точке;

ε_y — фаза компоненты E_y.

Вообще говоря, каждый элемент столбца является комплексной величиной.

Мы можем привести вектор к следующей эквивалентной форме:

$$e^{i2\pi\nu t} \begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ A_y e^{i\varepsilon_y} \end{bmatrix} \tag{1.87}$$

Так как абсолютная величина любого члена вида e^{iM} равна единице, то абсолютное значение множителя $e^{i2\pi\nu t}$ тоже равно единице. Следовательно, этот коэффициент вполне можно опустить при решении тех задач, в которых не существен характер изменений во времени. В большинстве задач такого типа вектор Джонса часто записывается в следующей форме, называемой полным вектором Джонса:

$$\begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ A_y e^{i\varepsilon_y} \end{bmatrix} \tag{1.88}$$

Очевидно, что если изменения во времени существенны, то параметр $e^{i2\pi\nu t}$ можно снова ввести на любой стадии расчета.

В некоторых случаях полный вектор может быть упрощен еще больше. Рассмотрим горизонтально поляризованный свет; здесь $A_y = 0$, и вектор записывается как

$$\begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ 0 \end{bmatrix} \tag{1.89}$$

Для света, линейно поляризованного под 45°, значения A_x и A_y равны, величины ε_x и ε_y тоже равны, и вектор принимает вид

$$\begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ A_x e^{i\varepsilon_x} \end{bmatrix}, \text{ или } A_x e^{i\varepsilon_x} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{1.90}$$

Для правоциркулярно поляризованного света $A_x = A_y$ и $\gamma = \varepsilon_y - \varepsilon_x = \pi/2$; следовательно, вектор запишется как

$$\begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ A_x e^{i(\varepsilon_x + \frac{1}{2}\pi)} \end{bmatrix} \tag{1.91}$$

1.7.2 Матричный метод Джонса

Метод расчета, предложенный в 1940 и 1941 гг. Джонсом [74, 75-77, 78—80, 81], представляет собой другой способ, в котором входящий пучок описывается с помощью вектора, оптическое устройство — с помощью матрицы, а результат взаимодействия также получается умножением вектора на матрицу. Преимущества метода Джонса по сравнению с методом Мюллера состоят в том, что, во-первых, в нем используются матрицы меньшего размера 2×2 вместо 4×4) и, во- вторых, метод применим для решения таких задач, в которых необходимо учитывать фазовые соотношения. В методе Джонса многие элементы матриц являются комплексными. Однако метод Джонса совершенно неприменим к деполяризующим устройствам. Таким образом, каждый метод имеет свои недостатки и преимущества.

При использовании метода Джонса необходимо записать вектор Джонса

для входящего света, затем выписать соответствующие матрицы Джонса для поляризаторов и фазовых пластинок, через которые проходит свет, и, перемножая эти выражения, получить вектор Джонса для выходящего света.

Так, горизонтально поляризованный свет и правоциркулярно поляризованный свет имеют следующие полные векторы Джонса:

$$\begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ 0 \end{bmatrix} \text{ и } \begin{bmatrix} A_x e^{i\varepsilon_x} \\ A_x e^{i(\varepsilon_x + \frac{1}{2}\pi)} \end{bmatrix} \quad (1.92)$$

которые можно записать в упрощенном (нормированном) виде:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ и } \begin{bmatrix} -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (1.93)$$

Матрицы Джонса для большинства важных поляризаторов и фазовых пластинок приведены в таблице1. Каждая матрица описывает данное устройство при заданной ориентации и для фиксированной входной поверхности. Чтобы определить матрицу Джонса, исходят из обычного математического выражения, описывающего монохроматический (поляризованный) цуг волн и математическим путем определяют те изменения, которые возникают при введении на пути света данногополяризатора или фазовой пластинки.

Матрицы, приведенные в таблице 1, имеют простейшую форму и называются стандартными матрицами. Они очень удобны для исследования интенсивности и формы поляризации выходящего пучка. Однако они не дают никакой информации об изменении абсолютной фазы. Чтобы определить абсолютную фазу выходящего пучка, необходимо пользоваться полной матрицей. Например, полная матрица идеального однородного линейного поляризатора, ориентированного так, что ось пропускания горизонтальна, имеет следующий вид:

$$\begin{bmatrix} e^{-i2\pi nd/\lambda_v} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \text{ или } e^{-i2\pi nd/\lambda_v}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.94)$$

где n — соответствующий показатель преломления,

d — толщина

λ_v — длина волны в вакууме.

Очевидно, что член $e^{-i2\pi nd/\lambda_v}$ содержит информацию об абсолютной фазе.

Матрицу $[P_\theta]$ поляризатора с произвольным азимутом θ легко получить из матрицы $[P_0]$ поляризатора с исходной ориентацией. Как и при расчетах по методу Мюллера, для этого применяются матрицы прямого и обратного поворотов. Эти матрицы имеют следующий вид:

$$[S(\theta)] = \begin{bmatrix} C_1 & S_1 \\ -S_1 & C_1 \end{bmatrix}, \text{ и } [S(-\theta)] = \begin{bmatrix} C_1 & -S_1 \\ S_1 & C_1 \end{bmatrix} \quad (1.95)$$

где через C_1 и S_1 сокращенно обозначены $cos\,\theta$ и $sin\,\theta$. Соотношение между $[P_\theta]$ и $[P_0]$ записывается следующим образом:

$$[P_\theta] = [S(-\theta)][P_0][S(\theta)] \quad (1.96)$$

Такой же вид имеет соотношение между аналогичными матрицами $[R_\theta]$ и $[R_0]$ для фазовой пластинки. Матрицу $[R_0]$ можно считать простейшей основной характеристикой фазовой пластинки.

Чтобы найти результат действия последовательности оптических устройств на полностью поляризованный пучок, справа следует записать вектор Джонса входящего пучка, затем справа налево — матрицы проходимых светом устройств, так что матрица самого последнего устройства оказывается расположенной слева. Результат умножения зависит от того, в какой последовательности записаны матрицы.

Таблица 1. Основные матрицы. Стандартные матрицы для различных сред, поляризаторов и пластинок, сдвигающих фазу.

Оптическое устройство	Матрица Джонса
Вакуум или идеальная пластинка изотропного	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

Продолжение таблицы 1

непоглощающего стекла Идеальная пластинка изотропного поглощающего стекла с пропусканием k(или p^2) Полностью поглощающаяпластинка	$\begin{bmatrix} p & 0 \\ 0 & p \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$
Идеальный деполяризатор(воображаемое устройство)	нет
Азимут θ оси пропускания	Матрица Джонса
0^0 90^0 45^0 -45^0 Общий случай	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ $\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ $\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} C_1^2 & C_1 S_1 \\ C_1 S_1 & S_1^2 \end{bmatrix}$
Вид поляризатора	Матрица Джонса
Правоциркулярный Левоциркулярный Эллиптический, общий случай	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{bmatrix}$ $\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} \lvert m\rvert^2 & mn^* \\ m^* n & \lvert n\rvert^2 \end{bmatrix}$ где наибольший и наименьший собственные векторы Джонса: $\begin{bmatrix} m \\ n \end{bmatrix}$ и $\begin{bmatrix} -n^* \\ m^* \end{bmatrix}$

Продолжение таблицы 1

Вид пластинки	Матрица Джонса
Правоциркулярная, $\delta = 90^0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$
Левоциркулярная, $\delta = 90^0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$
Право- или левоциркулярная $\delta = 180^0$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$
Правоциркулярная, δ произвольно	$\begin{bmatrix} \cos\frac{\delta}{2} & \sin\frac{\delta}{2} \\ -\sin\frac{\delta}{2} & \cos\frac{\delta}{2} \end{bmatrix}$
Левоциркулярная, δ произвольно	$\begin{bmatrix} \cos\frac{\delta}{2} & -\sin\frac{\delta}{2} \\ \sin\frac{\delta}{2} & \cos\frac{\delta}{2} \end{bmatrix}$

1.8 Эквивалентная электрическая цепь сегнетоэлектрической жк ячейки.

1.8.1 Динамический делитель напряжения.

Обычная сегнетоэлектрическая жк ячейка имеет простую структуру. Она содержит две стеклянные подложки, которые разделены слоем жк. На стеклянные подложки напыляется слой индий оловянного оксида. Для формирования упорядоченной структуры жк, поверхность электрода покрывают ориентирующим полимерным покрытием. Эквивалентная схема жидкокристаллической ячейки имеет вид, который представлен на рис. 1.11.

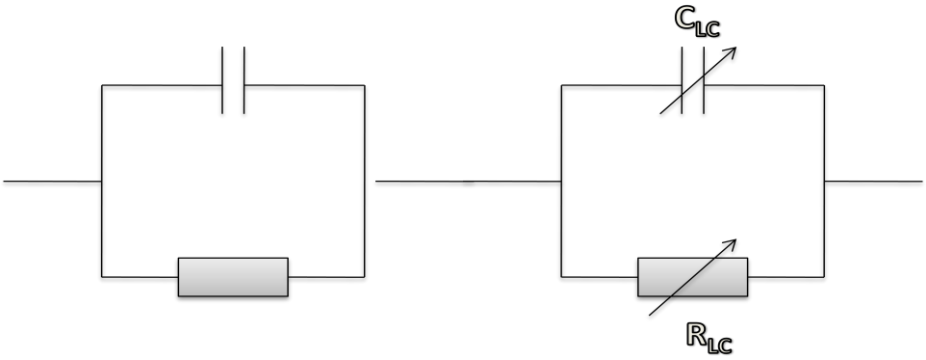


Рисунок1.11. Электрическая схема сегнетоэлектрической жк ячейки (C_p и R_p −емкость и сопротивление ориентирующих слоев, C_{LC} и R_{LC} − емкость и сопротивление слоя сегнетоэлектроского жк.

При приложении внешнего электрического поля происходит переориентация молекул жидких кристаллов, приводящая к изменению эффективной диэлектрической проницаемости, итогом является получение зависимости емкости слоя сегнетоэлектрического жк от величины управляющего напряжения. То есть емкость слоя сегнетоэлектрического жк – переменная величина. При этом проводимость слоя СЖК также зависит от внешних параметров, а именно от температуры и внешнего электрического поля.

Фактически, при низких частотах диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических жк имеет величину $\varepsilon = 100$ и при возрастании запирающего напряжения, резко падает до величины $\varepsilon = 5$, благодаря подавления

голдстоуновской моды. Поэтому, емкость слоя сегнетоэлектрического жк C_{LC}изменяет свое значение (толщина ячейки 2 мкм сегнетоэлектрический жк смесь Felix 015/000) в диапазоне от 900 нФ до 200 нФ. (см. Рис.1.12)

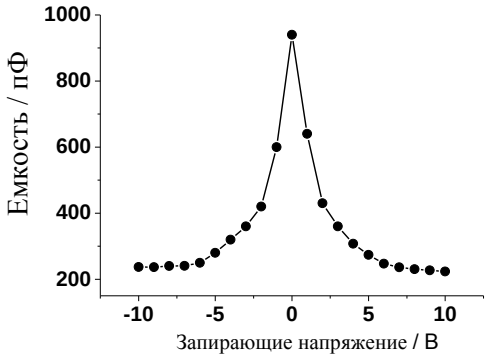


Рисунок 1.12: Зависимость емкости сегнетоэлектрической жк ячейки от приложенного напряжения, сегнетоэлектрическая жк смесь Felix 015/000 ($P_s = 9$ нК/см^2, $\theta = 22{,}5^0$ при комнатной температуре), толщина слоя жидкого кристалла 1,76 мкм, площадь активной области 0,16 см^2, амплитуда и частота зондирующего слоя 0,1 В и 10 Гц, соответственно, толщина ориентирующих слоев – 30 нм;

Характерное значение удельной проводимости сегнетоэлектрического жк примерно $\rho \approx 10^{11} \Omega$см при комнатной температуре. Следовательно RC - константа сегнетоэлектрического жк будет изменяться в процессе переориентация в диапазоне от 2 сек до 100 мсек.

При частотах $f \ll (2\pi R_{LC} C_{LC})^{-1} \approx 10$ Гц переменное напряжения, которое приложено к сегнетоэлектрическому жк слою $U_{LC} = B/(A+B)$, определяется двумя импедансами, а именно импедансом полимерного слоя $A = (\omega C_p)^{-1}$и импедансом слоя сегнетоэлектрического жк $B = [(R_{LC})^{-1} + \omega C_{LC}]^{-1}$. Первый член зависит только от частоты приложенного напряжения, а второй член зависит от частоты и приложенного напряжения (отметим, что при увеличении частоты, переключение спонтанной поляризации будет сопровождаться диэлектрическими

потерями, вносящими свой вклад в R_{LC}). Отметим следующую особенность, а именно физические величины, которые определяют импеданс сегнетоэлектрического жк, сильно зависят от температуры.

Из вышеописанного можно сделать вывод о том, что слой жк эквивалентен переменной емкости и сопротивлению, которые соединены параллельно. Кроме этого, тонкие полимерные пленки, которые используем как ориентирующие слои, имеют свою емкость и очень высокое сопротивление.

В большинстве случаев можно пренебрегать сопротивлением ориентирующего слоя. С другой стороны емкость ориентирующих слоев играет важную роль в V −образном переключении, следующем из модели динамического делителя напряжения. Обычная ячейка с $V-$ образным откликом содержит два толстых полимерных слоя с толщиной 50 нм и слоем сегнетоэлектрического жк толщина которого 2 мкм. Время маквелловской релаксации будет иметь величину $\tau_p \approx 500$ сек при следующих параметрах: площадь активной области ячейки $1\,\text{см}^2$, диэлектрическая проницаемость полимера $\varepsilon_p = 2{,}6$, удельная проводимость $\rho_p \approx 10^{14}\Omega$см, емкость полимерных слоев $C_p \approx 50$ нФ, сопротивление полимерных слоев $R_p \approx 10$ МΩ .Сопротивлением полимерного слоя можно будет пренебречь, если частоты будут меньше $f \ll (2\pi\tau_p)^{-1} \approx 1$ мГц. В этом случае эквивалентную электрическую схему ячейки можно будет упростить (см. Рис. 1.14).

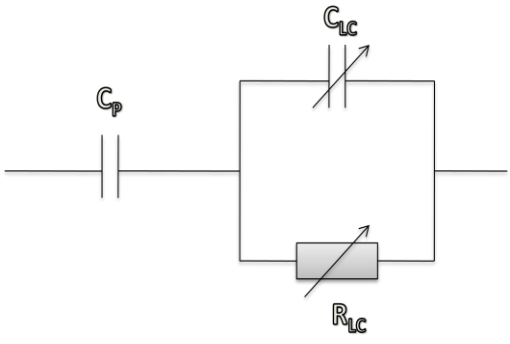


Рисунок 1.14 Эквивалентная электрическая схема СЖК; $C_p -$ емкость ориентирующего слоя, C_{LC} −емкость сегнетоэлектрического жк слоя, R_{LC} −сопротивление ориентирующего слоя.

Переменный импеданс сегнеэтолектрического жк слоя и емкость ориентирующих слоев приводят к тому, что различные компоненты Фурье компонентов приложенного электрического напряжения имеют различную фазу. Следовательно, напряжение, которое приложено к сегнетоэлектричекому жк, отличается от напряжения, которое приложено ко всей ячейке.

Подводя итог, нужно отметить, что ячейка сегнетоэлектрического жк – типичный делитель напряжения. Поэтому некоторая часть приложенного напряжения падает на ориентирующих слоях, а не на слое жидкого кристалла. Если приложенный сигнал будет синусоидальной формы, то напряжение на слое сегнетоэлектрического жк можно записать как

$$U_{LC} = -\frac{\omega R_{LC} C_p}{[1+\omega^2 R_{LC}^2 (C_p+C_{LC})^2]^{1/2}} U_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (1.97)$$

$$tan\delta = \omega R_{LC}(C_p + C_{LC}) \quad (1.98)$$

Характерное время релаксации делителя напряжения $\tau_d = R_{LC}(C_p + C_{LC})$. Это время предопределяет частоту инверсии.

2. Экспериментальная часть

2.1 Структура, создание сегнетоэлектрической жк ячейки

2.1.1 Структура сегнетоэлектрической жк ячейки

Сегнетоэлектрическая жк ячейка обладает простой структурой. Эта ячейка содержит две стеклянных подложки и слой жк. На одну стеклянную подложку напыляют проводящий слой оксида InSn. Для предотвращения электрического пробоя ячейки и контроля емкости в одном из плеч делителя напряжения, которые формируется данным слоем и слоем жк, в некоторых случаях сверх проводящего слоя напыляют изолирующий слоя, например оксид алюминия. Для получения ориентированного образца сегнетоэлектрического жк, каждую из подложек покрывают полимерным ориентирующим слоем. При этом толщину ячейки задают диаметром частиц, которые помещены между двумя стеклянными подложками (см. рис. 2.1).

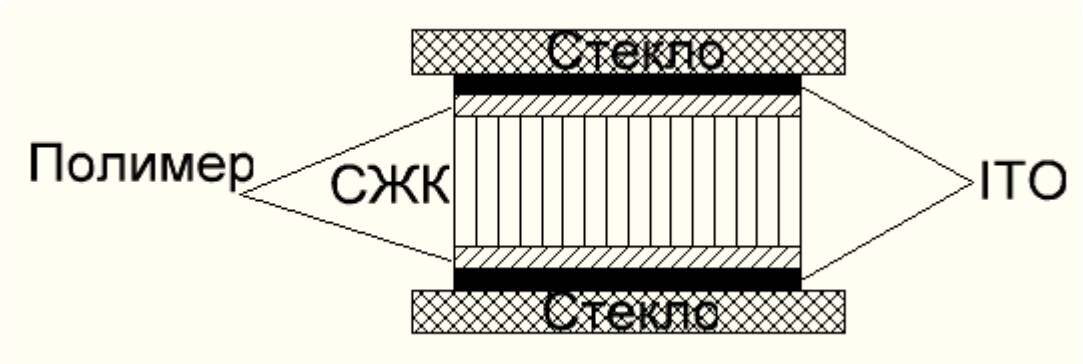


Рисунок 2.1 : структура сегнетоэлектрической жк ячейки

2.1.2 Изготовление изолирующего слоя

При изготовлении сегнетоэлектрических жк ячеек важную роль будет играть качество ориентирующих слоев, которое будет зависеть от чистоты стеклянных подложек, типа и качества полимерного материала, которого мы используем при изготовлении. Во время процесса обработки стеклянных подложек можно осуществлять контроль за чистотой, в то время как свойства полимерных ориентирующих слоев напрямую зависят от производителя.

2.1.3 Процесс обработки подложек

Обычно стеклянные подложки для жидкокристаллических ячеек вырезают из большого по размерам стеклянного листа, который покрыт проводящим слоем. В зависимости от эксперимента, к геометрическим размерам подложек предъявляются разные требования. Как правило размеры подложки составляют 12 мм $\times 15$ мм. С помощью фотолитографической установки или при помощи липкой ленты, по периметру каждой подложки делается П-образная бороздка. После этого подложку протравливают смесь порошка Znи 10-% раствора HCl. Области, которые свободны от проводящего слоя, необходимы для распределения по длине полимерных микрошариков.

После этого подложки нужно обработать в течение нескольких стадий:

1) Для удаления оставшихся частиц Zn ,при помощи ультразвуковой ванны, подложки промывают в 50-% водном растворе CH_4OH.

2) Для удаления сильных органических загрязнений с поверхностей подложки, их промывают в химическом растворе $K_2Cr_2O_7$ ив H_2SO_4в течение $10 - 20$ секунд.

3) Для удаления остатков химического раствора и кислоты, подложки поласкают в дистиллированной воде в течение $2 - 3$ минут.

4) Для удаления органических веществ, которые остались на поверхности подложки, их промывают в химически чистом 30-% растворе H_2O_2 в течение 30 минут.

5) Для удаления остатков H_2O_2, подложки поласкают в дистиллированной воде в течение 10 минут.

6) Для удаления воды с поверхностей подложки, её промывают в 90-% растворе C_2H_5OH.

7) Для удаления углеродосодержащих молекулярных соединений с поверхности подложки, их обрабатывают в плазменном очистителе, т.е. атмосфера плазмы O_2или Ar, в течение $20 - 30$ минут.

Проверку качества очистки поверхности осуществляют следующим

образом: каплю оринетанта помещают в центр подложки, если она правильно обработана, то капля равномерно растекается по всей поверхности. Данная процедура – основной критерий чистоты стеклянных подложек.

Только после проведения процедур очистки, которые описаны выше, подложку считают готовой для нанесения не неё слоя ориентанта.

2.1.4Нанесение ориентирующего слоя на подложку

Угловая скорость вращения центрифуги, а также тип и концентрация используемого полимера влияют на толщину и скорость полимерных слоев. Очень трудно составить универсальное описание условий, требуемых для нанесения полимерных покрытий на поверхность подложки. Но если угловая скорость вращения центрифуги будет равной 3000 об/мин, то толщина полимерного ориентирующего слоя будет примерно равна 30 нм. Грубым критерием равномерного распределения толщины полимерного слоя будет отсутствие в отраженном свете от подложки интерференционных цветов, т.е. цвета тонких пленок.

В данной работе толщину ориентирующих слоев контролировали при помощи атомно-силового микроскопа, который работал в контактном режиме.

Полимеризацию нанесения покрытий выполняют в 2 этапа.

1) Подложки в течение 1 часа изначально нагревают от комнатной температуры до 120^0C, после этого их запекают в течение 1 часа при той же температуре.

2) Подложки запекают в течение 3 часов при температуре $180^0 - 190^0$C.

Заключительным этапом обработки подложек является помещение их в натировочную машину, где их натирают ворсистой тканью (при чистле циклов натирки – 10, скорости вращении натировочного валика 95 об/мин, линейной скорости движения образца – 20 см/мин).

После этого к подложкам припаивают электрический провод, для этого край

подложки покрывают тонким слоем клея БФ $-$ 2 в C_2H_5OH, после этого к этому месту припаивают тонкий провод.

2.1.5Распределение спейсеров по подложке

В этой работе были использованы калиброванные микрошарики, необходимые для того, чтобы у исследуемых ячеек задать требуемую толщину слоя жидкого кристалла. Эти микрошарики можно распределить по поверхности несколькими способами. В данной работе микрошарики растворяли в изопропиле и равномерно распределяли по периметру подложки при помощи иглы.

2.1.6Сборка сегнетоэлектрических жк ячеек

При сборке сегнетоэлектрическом жк ячейки, две обработанные подложки, первую с распределенными по ней микрошариками и вторую – чистую, поместили одна на другую и зафиксировали в специальном механическом держателе. Это устройство позволяет контролировать давление сразу в нескольких точках ячейки. Активная область ячейки остается видимой для оператора, что позволяет контролировать равномерное распределение толщины зазора, по наблюдению интерференционной картины. При использовании микрометрических винтов и при помощи локального изменения давления, в разных метах ячейки, можно достичь однородности распределения толщины. По электрической ёмкости пустой ячейки и спектру пропускания можно оценить толщину зазора (см. рис.2.2).

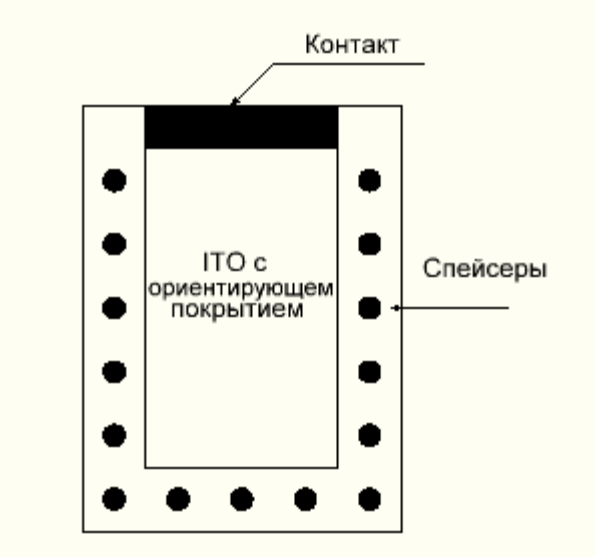


Рис.2.2 Сегнетоэлектрическая жк ячейка

После этого ячейку, находящаяся в механическом держателе, нагревают до температуры 120^0C и медленно охлаждают до комнатной температуры. После этой процедуры толщина зазора не изменяет свою толщину, иначе при заполнении ячейки стало бы возможным различные дефекты структуры, а также будет неконтролируемые изменения толщины слоя жидкогокристалла. Для того, чтобы предотвратить появление воздушных пузырьков внутри слоя сегнетоэлектрического жк, в вакуумной камере ячейку сегнетоэлектрического жк заполняют смесью при температуре $100 - 130\ ^0$C. Конечным этапом сборки является заклеивание эпоксидным клеем по периметрусегнетоэлектрической жк ячейки.

2.2 Измерение толщины жк ячейки

Изменение толщины зазора жк ячейки – очень важный этап при подготовке экспериментальных жидкокристаллических ячеек. Измерение усредненной толщины пустых ячеек можно провести двумя совершенно разными методами, а именно импедансным методом и спектральным методом.

2.2.1 Импедансный метод

Емкостный метод основывается на измерении электрической емкости пустой ячейки. Из-за того, что пустая идеальная жк ячейка представляет собой плоскопараллельный конденсатор, то электрическую емкость можно записать как

$$C = \frac{\varepsilon_0}{d} s \tag{2.1}$$

где $d -$ расстояние между обкладками конденсатора,

$s -$ площадь обкладок конденсатора,

ε_0 –диэлектрическая проницаемость вакуума.

С помощью этой формулы можно оценить толщину зазора между пластинами d. На самом деле не заполненная жидкокристаллическая ячейка - параллельная комбинация омического сопротивления и электрической емкости. В этом случае при измерении толщины ячейки используют импедансный метод спектроскопии. Исходя из настройки импедансного спектрометра, измерение импеданса возможно по двум схемам, а именно схема с параллельным соединением и схема с последовательным соединений (см. Рис.2.3)

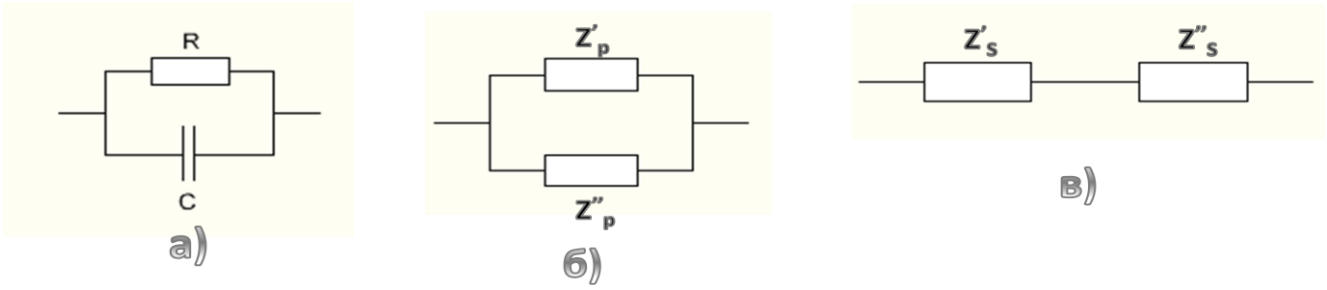


Рисунок 2.3: а)эквивалентная электрическая схема пустой ячейки; б) измерение импеданса по параллельной схеме; в) измерение импеданса по последовательной схеме

Емкость пустой ячейки можно оценить, анализируя спектр комплексного импеданса

$$Z(f) = Z'(f) - iZ''(f) \quad (2.2)$$

Примеры измерений спектра импеданса пустых ячеек приведены на рис.2.4

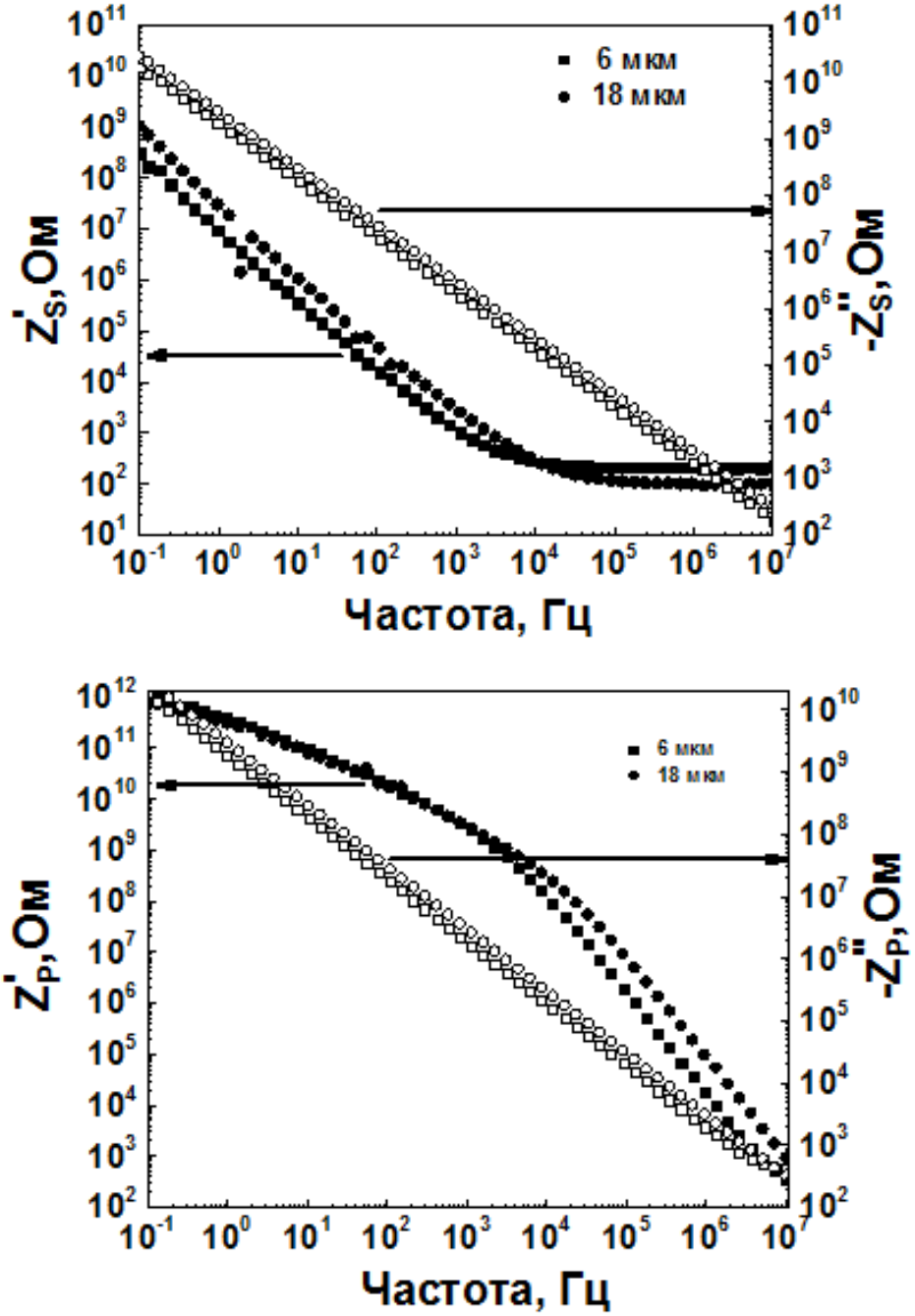


Рисунок 2.4 Зависимость действительной и мнимой части импеданса от частоты. Формулы, связывающие значения импеданса пустой жидкокристаллической ячейки и её толщины.

Толщину зазора ячеек можно вычислить, использовав измеренные спектры импеданса. Формулы, которые использовали для вычисления толщины жидкокристаллической ячейки, приведены в таблице 2.

Таблица 2: Формулы, связывающие значения импеданса пустой жидкокристаллической ячейки и её толщины.

	Последовательная схема	Параллельная схема
Импеданс	$Z_s' = \frac{R}{1 + 4\pi^2 f^2 R^2 C^2}$ $-Z_s'' = \frac{2\pi f R^2 C}{1 + 4\pi^2 f^2 R^2 C^2}$	$Z_P' = R - Z_P'' = \frac{1}{2\pi f C}$
Толщина	$d = \frac{2\pi f \varepsilon_0 S(Z_s'^2 + Z_s''^2}{-Z_s''}$	$d = -2\pi f \varepsilon_0 S\, Z_P''$

2.2.2 Оптический метод

Этот метод базируется на явлении многолучевой интерференции оптического излучения в тонких, прозрачных пленках. При падении оптического излучения на плоскопараллельную пластинку происходит образование множества переотраженных волн различной амплитуды, которые смещены по фазе относительно падающего пучка, которые интерферируют. Благодаря явлению многолучевой интерференции, спектр пропускания состоит из множества спектральных полос. Измеряя спектр пропускания пластинки, можно оценить её толщину, использовав формулу:

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2-\lambda_1)(n^2-sin^2(\theta))^{1/2}} \quad (2.3)$$

где n −показатель преломления подложки,

θ −угол между волновым вектором падающей волны, монохроматической световой волны и нормалью к плоскости подложки,

λ_1 и λ_2 - значения длин волн для двух максимумов спектра пропускания,

N − количество экстремумов спектра пропускания между λ_1 и λ_2.

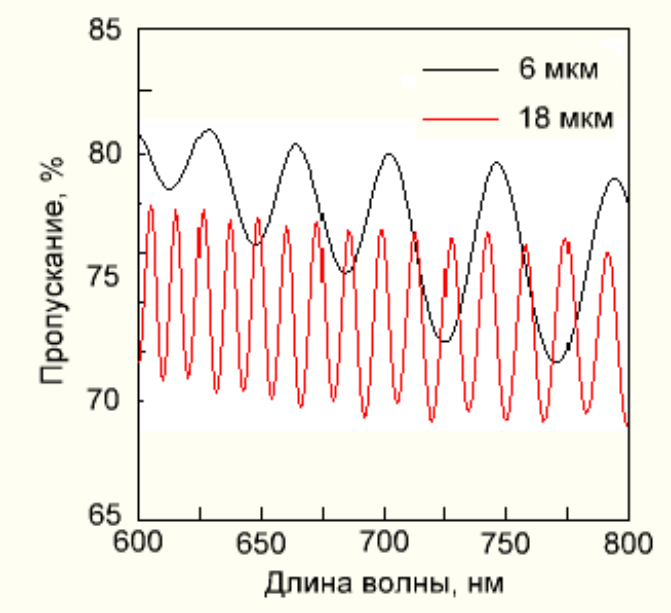


Рисунок 2.5 Зависимость пропускания двух пустых жк ячеек с толщиной 6 и 18 мкм.

Этот подход легко распространяется и на пустую жидкокристаллическую ячейку. Использовав спектрометр, который работает в оптическом диапазоне длин волн, можно оценить толщину зазора пустой жидкокристаллической ячейки, анализируя спектра её пропускания.

Из-за того, что угол падения светового пучка на ячейку ,в спектрометре, равен $\theta = 0^0$, а показатель преломления воздуха $n = 1$, то предыдущую формулу можно упростить:

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2-\lambda_1)} \quad (2.4)$$

2.3 Экспериментальная установка

Для того, чтобы охарактеризовать жк ячейки и исследовать электрооптический отклик $V-$образного переключения была использована специальная экспериментальная установка. Эта оптическая установка состоит из нескольких частей и позволяет одновременно измерить несколько параметров исследуемой ячейки. В качестве источника излучения применялся гелий – неоновый лазер, который генерирует электромагнитные волны с длиной волны $\lambda = 633$ нм и имеет мощность $P = 5$ mW.

Для удаления из спектра излучения других спектральных компонент (например, те компоненты, которые возникли в результате плазменного разряда), необходимо, чтобы красный светофильтр с максимумом пропускания на $\lambda = 633$ нм и дихроичный поляризатор были помещенный на выходе из лазера. При помощи поворотной призмы лазерный пучок направляется на исследуемый образец, т.е. на ячейку, который помещается внутрь термостабилизированной вращающейся камеры. Температуру внутри камеры контролирует контроллер Eurotherm. Точность температурной стабилизации внутри камеры составляет $0{,}1^0$C . Угол поворота камеры задается контроллером вращения Newport. При этом точность установки угла поворота составляет $0{,}05^0$. В качестве источника управляющего электрического сигнала используется программируемый генератор HP33120A . Модулированный лазерный пучок проходит через второй анализатор и направляется второй призмой на вход фотоумножителя, управляемого высоковольтным блоком питания. Данная установка позволяется измерять ток, протекающий через сегнетоэлектрическую жк ячейку. Для это цели последовательно ячейки подключается сопротивление сигнала, измеряемое при помощи цифрового осциллографа.

2.3.1 Cary 300

Двухлучевой УФ-вид спектрометр «Аджилент» Cary 300 (см рис.2.6) с рабочим диапазоном более 6,0 ед. погл. и разрешением менее 0,24 нм — прибор

исследовательского класса с предварительным монохроматором, лучшее средство анализа биологических проб высокой мутности и высокопоглощающих твердых веществ. Технические характеристики представлены в таблице 3.

Рис.2.6**Cary 300 (вид спереди)**

Таблица 3. Технические характеристики

Монохроматор	Черни-Турнер 0.278 м плюс премонохроматор
Дифракционная решётка	30 х 35 мм, 1200 линей/мм, угол блеска $8{,}6^0$ при 240 мм
Светоделительное устройство	Опт. модулятор (30 + Hz)
Детекторы	R928 PMT
УФ-видимая предельная разрешающая способность (нм)	≤0.24
Рассеянный свет (%T) на 198 нм (12 г/л KCL, метод TGA&BP/EP) на 220 нм (10 г/л NaIASTM метод) на 370 нм (50 мг/л $NaNO_2$)	 ≤ 1% ≤ 0.0005% ≤ 0.0002%
Оптический диапазон (нм)	190-900

Продолжение таблицы 3

Погрешность установки длин волн (нм)	± 0.2
Воспроизводимость установки длин волн (нм) Интервал между пиками при повторном сканировании линейным УФ-видимым источником Среднеквадратичное отклонение при 10 измерениях	< 0.08 < 0.02
Фотометрическая точность (Abs) При использовании двух диафрагм 0.3 Abs При использовании фильтров NIST 930 D при 1 Abs при 0.5 Abs Методика стандартных растворов: At 0.2,0.5 Abs (14.2 % w/vKNO_3, метод TGA) 0.292-.865 Abs (60.06 мг/л $K_2Cr_2O_7$, BP метод)	 ± 0.0006 ± 0.003 ± 0.002 ± 0.01 ± 0.01
Фотометрический диапазон (Abs)	5.0
Фотометрическое отображение (Abs) (%T)	 ± 9.9999 ± 200.00
Фотометрическая воспроизводимость (Abs) При использовании фильтров NIST 930D, при 590 нм, 2 нм SBW, 2 sSAT Максимальное отклонение при 1 Abs Стандартное отклонение для 10 измерений	 < 0.0008 < 0.00016

Продолжение таблицы 3

При использовании фильтров NIST 930D, при 546.1 нм, 2 нм SBW, 2 sSAT Максимальное отклонение при 0.5 Abs Стандартное отклонение для 10 измерений	 < 0.0004 < 0.00008
Фотометрическая стабильность (Abs/hour) После 2-ух часового разогрева, 500 нм, 2 нм SBW, 1 sSAT	< 0.0003
Фотометрический шум (Abs, RMS) 500 нм, 2нм SBW, 1 sSAT на 0 Abs на 1 Abs на 2 Abs на 3 Abs, 1.6 AbsRBA на 4 Abs, 1.6 AbsRBA на 5 Abs, 1.6 AbsRBA	 < 0.00006 < 0.0002 < 0.0008 < 0.00037 < 0.003 < 0.008
Нестабильность базовой линии (Abs) 200 – 850 нм, прилагаемый фильтр «сглаживание» 21, базовая линия скорректирована	± 0.001
Кюветное отделение разделение луча (нм)	110

Эксплуатационные характеристики

Ширина спектральной полосы(нм)	Шаг 0.2 – 4.00 нм, 0.1 нм, с приводом
Усреднение сигнала (с)	0.033-999
Максимальная скорость сканирования (нм/мин)/(см$^{-1}$/мин)/(А/мин)	3000/37046/30000

Продолжение таблицы 3

Максимальная скорость обработки (переключение между длинами волн, нм/мин)	3000
Шаг сбора данных (нм) $см^{-1}$ А	 0.02 – 1.67 5.541 – 20.6 0.2 – 16.7
Повторений сканирования Максимальное число циклов Максимальное время цикла (мин)	1800 999 9999
Скорость сбора данных (кинетическое исследования) точек в минуту на ячейку 1 ячейка 6 ячеек 12 ячеек 14 ячеек 6 ячеек, 0.033 SAT 0.34 s задержка 12 ячеек, 0.033 SAT 0.34 s задержка 14 ячеек, 0.033 SAT 0.34 s задержка	 1800 5 5 3 – 4 50 40 – 50 30 – 40
Контроль температуры	Кюветное отделение, до 4 датчиков температуры внутри кювет

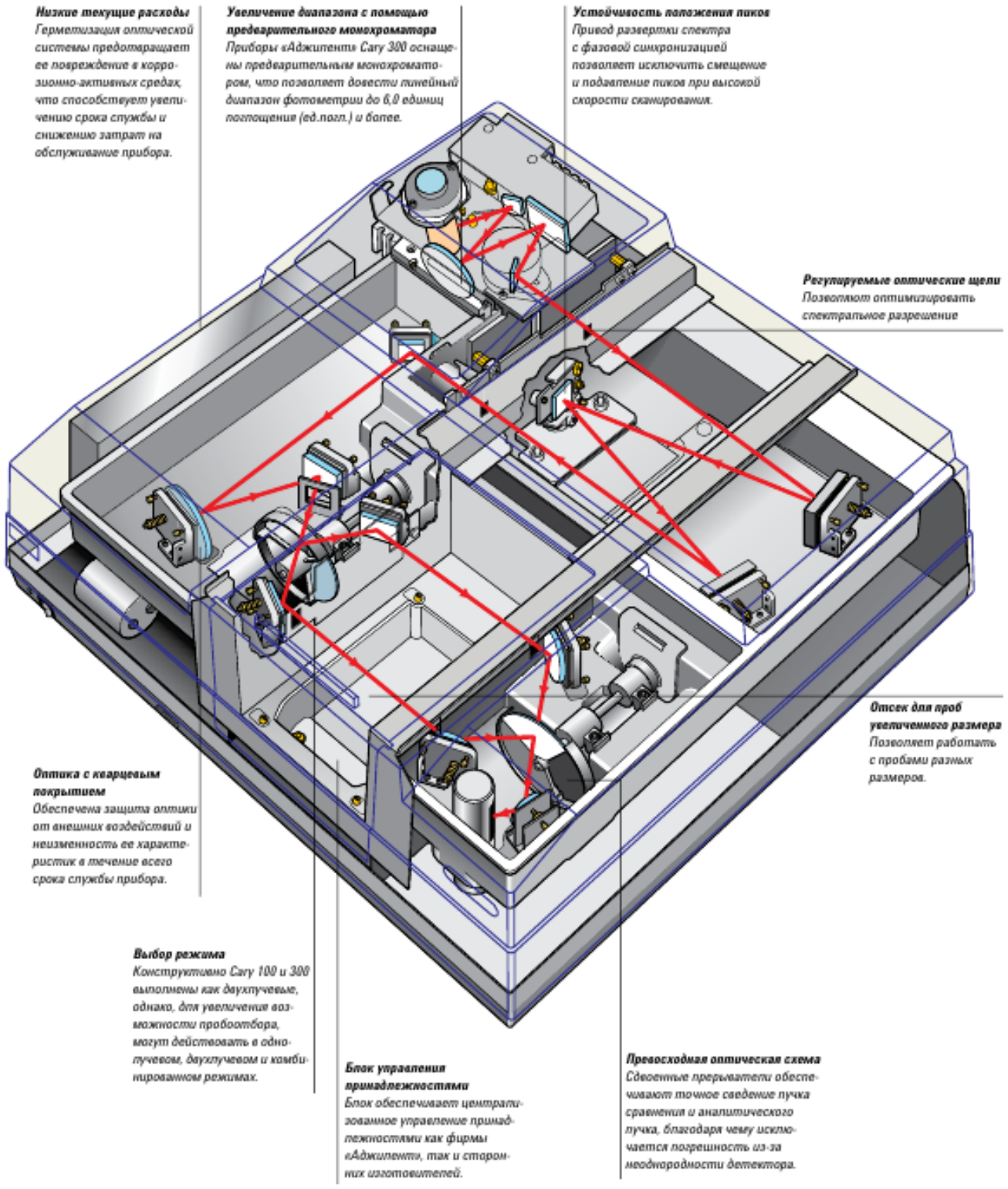


Рисунок 2.7 Особенности **Cary 300**

2.3.1.1 Принцип сканирования Stop-and-Go

Традиционный принцип, применяемый в спектрофотометрах UV-Vis-NIR, основан на непрерывном одновременном вращении чоппера и дифракционной

решетки. Это приводит к отрицательным эффектам: появлению волнового сдвига, подавлению интенсивности сигнала, нестабильности работы. Принцип сканирования "Stop-and-Go" (остановка дифракционной решетки на время цикла вращения чоппера), реализованный в приборе Сагу 300, позволяет получать адекватные результаты и не перекалибровывать спектрофотометр при любых скоростях сканирования, вплоть до 3000 нм/мин в УФ-видимой и до 8000 нм/мин в ближней ИК части спектра. Корректные условия снятия спектра гарантируют правильность получаемого аналитического результата.

2.3.1.2 Центральный компьютерный контроль

Все приборные параметры и режимы работы различных приставок контролируются системой обработкиданных на базе IBM PC/AT-совместимого компьютера. Программный "спектральный" язык ADL (Application Development Language) помогает пользователю легко настроить прибор для решения специфических аналитических задач и дает возможность контролировать все стадии работы прибора от способа сбора данных до финальных расчетов и формы распечатки результатов. Широкий выбор специализированных программных пакетов (расчет цветности, обработка кинетических данных, количественный расчет состава многокомпонентных смесей и т. п.) позволяет исследователю сконцентрироваться на выполнении эксперимента, не отвлекаясь на второстепенные задачи.

2.3.1.3 Модульные приставки

Применение модулей позволяет пользователю оптимальным образом конфигурировать прибор дляконкретной аналитической задачи. Каждый модуль автономно выполняет определенные функции, такие, как перемещение образца, измерение или установка температуры и т. п. Комбинирование необходимых модулей дает возможность применения приставок, производимых как фирмой Varian, так и другими поставщиками, и снижает суммарную стоимость прибора.

2.4 Измерение параметров

2.4.1 Измерение угла наклона

Для измерения угла наклона молекул сегнетоэлектрических жк к исследуемому образцу прикладывается электрический сигнал в форме меандра. При этом переключение легко наблюдается, при использовании экспериментальной установки, которая описана выше. Для выполнения измерений, необходимо повернуть поворотный столик на угол так, чтобы одно из положений сегнетоэлектрического жк конуса совпало с направлением оси пропускания анализатора.

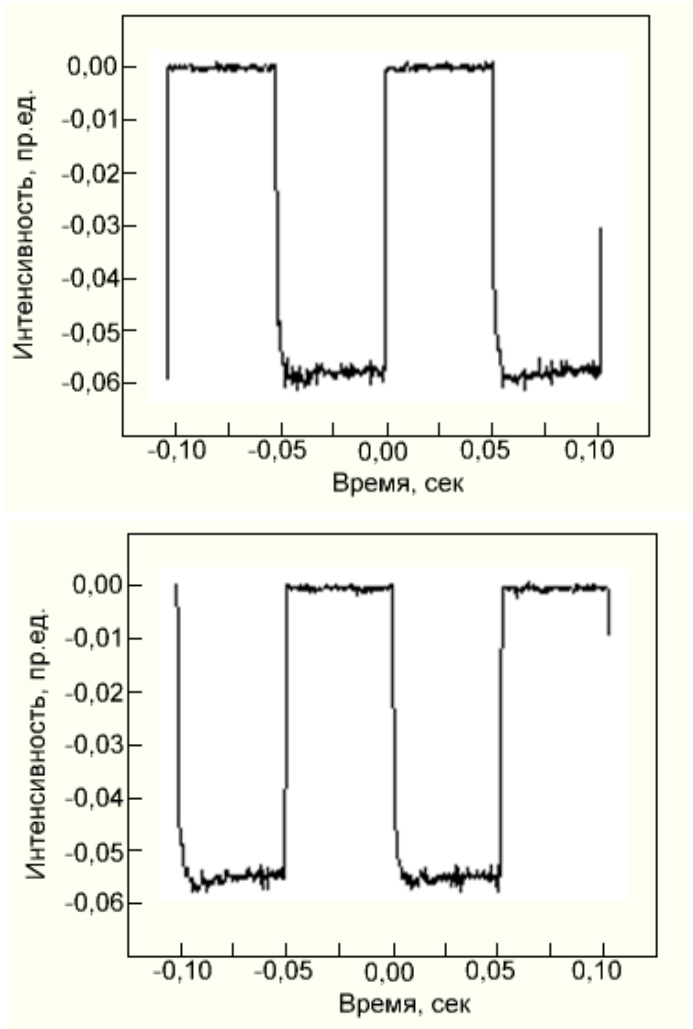


Рисунок 2.8 Измерение угла наклона молекул; типичная форма электрооптического отклика для двух противоположных положений конуса сегнетоэлектрического жк: а) θ, б) $-\theta$.

В этом случае интенсивность прошедшего излучения будет равно 0. Интенсивность прошедшего излучения будет увеличиваться, если приложить управляющее электрическое поле (Рис 2.8 а). Если после этого механически повернуть ячейку в противоположное направление $(-\theta)$,то электрооптическая кривая сменит свою полярность (Рис. 2.8а). Поэтому ячейка повернута на угол 2θ, и следовательно легко найти величину угла наклона молекул.

2.4.2 Измерение времени отклика

Для измерения времени электрооптического отклика сегнетоэлектрических жк необходимо использование электрического сигнала прямоугольной формы, т.е. меандра, с небольшой частотой $(1 - 10$ Гц) и с амплитудой достаточной для полного переключения данного материала. После этого, необходимо повернуть сегнетоэлектрическую жк ячейку на угол так, чтобы а)одно из крайних сторон сегнетоэлектрического жк конуса совпадала с направлением поляризатора; б) полярность электрооптической кривой совпадала с полярностью приложенного напряжения. Следуя из определения, время электрооптического переключения сегнетоэлектрического жк – время нарастания его интенсивности от 10 % до 90% (относительно максимальной интенсивности)

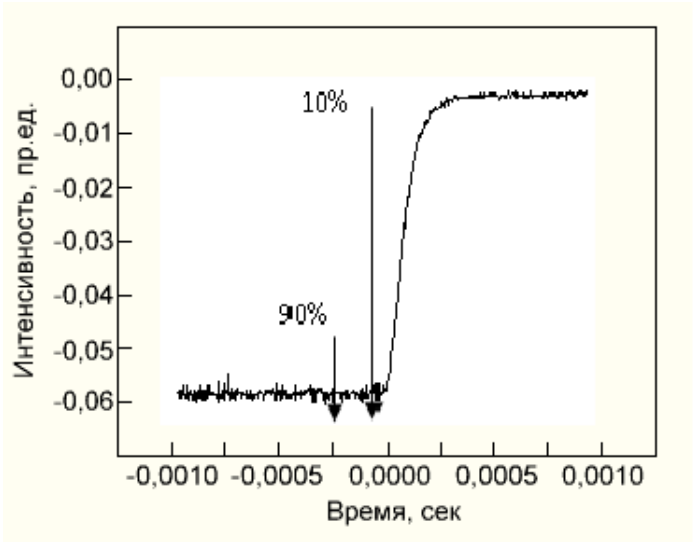


Рисунок 2.9 Измерение времени электрооптического переключения

2.4.3 Измерение спонтанной поляризации и проводимости

Измерение величины спонтанной поляризации основывается на исследовании тока, протекающего через ячейку при приложении электрического напряжения треугольной формы с относительно низкой частотой (см. рис. 2.10.). Для этого, дополнительный резистор (R)с относительно низким сопротивлением помещается параллельно осциллографу. Ток, протекающий через ячейку, преобразовывается данным сопротивлением в электрическое напряжение, измеряемое осциллографом. Характерным пиком на осциллограмме можно описать переориентацию вектора спонтанной поляризации (P_s). Для определения величины P_s нужно измерить площадь данного пика, на практике, количество элементарных ячеек, которое мы наблюдаем на экране осциллографа, N, которые помещаются внутри него. При известной цены вертикального (ΔU)и горизонтального (Δt)деления элементарной ячейки, и площади сегнетоэлектрической жк ячейки (A), можно вычислить величину спонтанной поляризации по формуле:

$$P_s = \frac{N\Delta t\Delta U}{2RA} \tag{2.5}$$

Величина сопротивления слоя сегнетоэлектрического жк также измеряется из тока переполяризации. Для этого необходимо измерить падение напряжения между начальной точкой переключения спонтанной поляризации и конечной точкой (V), а затем сопротивление влоя сегнетоэлектрического жк вычислить по формуле:

$$R_{FLC} = \frac{U_{app}}{V} R, \tag{2.6}$$

где U_{app} - амплитуда приложенного напряжения.

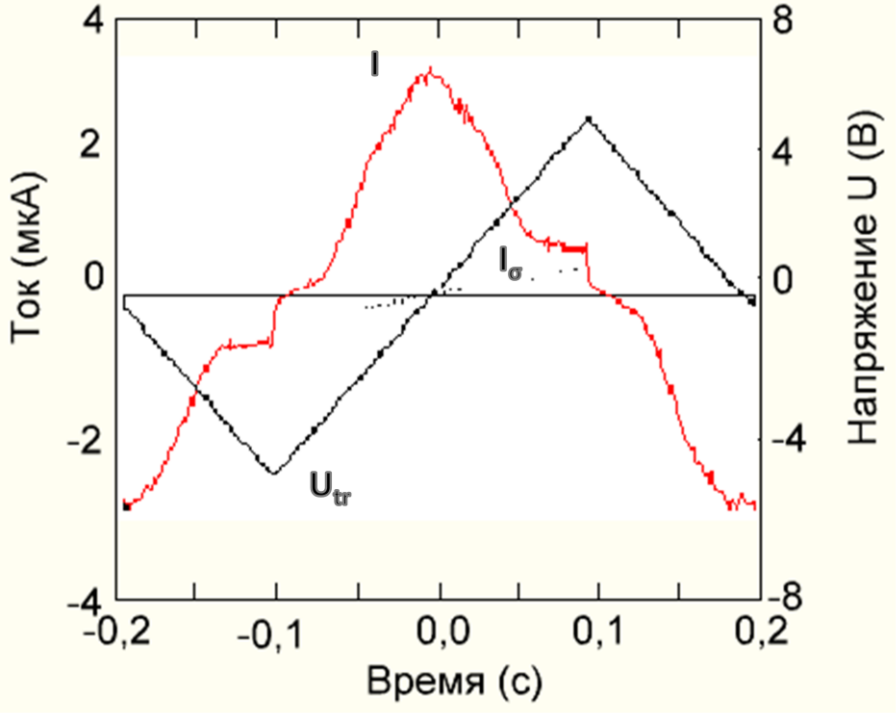


Рисунок 2.10 Измерение спонтанной поляризации и сопротивления, сегнетоэлектрических жк смесей (I – ток переполяризации).

2.5Физические принципы измерения импеданса

При измерение импеданса материал помещают в ячейку между двумя плоскими электродами, образующими конденсатор.

Синусоидальное напряжение с амплитудой U_0и частотой f, которое приложено к конденсатору, индуцирует ток I_0на этой же частоте, но при этом сдвинут по фазе на угол φ (см. Рис. 2.11).

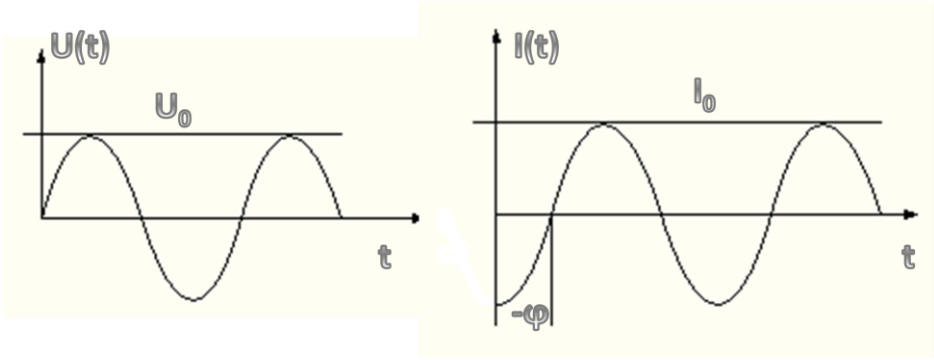


Рисунок 2.11 Амплитудные и фазовые соотношения между приложенным электрическим напряжением и токов, текущим через образец.

Угол сдвига фаз φ и соотношение между U_0 и I_0 определяются электрическими свойствами материала образца, а именно диэлектрической проницаемостью и проводимостью. Для простоты расчетов уместно использовать комплексным представлением выражений:

$$U(t) = U_0 \sin(2\pi f t) = Re(U * e^{i2\pi f t}) \quad (2.7)$$

$$I(t) = I_0 \sin(2\pi f t + \varphi) = Re(I * e^{i2\pi f t}) \quad (2.8)$$

Если $U^* = U_0$, то ток, который протекает через образец можно записать в виде $I^* = I' + iI''$. Модуль тока можно записать как $I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2}$, а фазовый сдвиг найти, как $tg(\varphi) = \frac{I''}{I'}$. При известном приложенном напряжении и токе, протекающими через материал, импеданс можно найти в виде:

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (2.9)$$

Основная задача, возникающая при измерении импеданса – точное измерение амплитуды и фазы тока, протекающего через исследуемый материал. В

этой работе, данная задача разрешается с помощью использования импедансного спектрометра Novocontrol.

2.5.1Анализатор частотного отклика. Измерение спектра импеданса

В данной работе, для измерения импеданса использовался импедансный спектрометр Novocontrol. Состав анализатор: синусоидальный генератор напряжения, блок постоянного смещения напряжения, двухканальный анализатор частотного отклика (FRA).

Двухканальный анализатор частотного отклика измеряет электрический отклик материала, на приложенное синусоидальное напряжение. Приложенный сигнал и отклик системы являются электрическим напряжением. Другие физические величины, такие как импеданс и диэлектрическая проницаемость, можно также измерить, но они должны являться какими-то функциями напряжения.

Электрический отклик исследуемого материала можно проанализировать с помощью преобразования Фурье. Одними из наиболее важных характеристик отклика материала являются амплитуда и фаза (относительного приложенного синусоидального напряжения) его первой гармоники. Для проведения исследований материала, измерения электрического отклика нужно проводить не на фиксированной частоте, а в диапазоне частот.

В импедансный спектрометр Novoconrolвстроен двухканальный частотный анализатор спектра, позволяющий проводить не только обычные измерения спектра импеданса, но и измерения передаточных характеристик. В каждом входном канале находится коррелятор, который выполняет преобразование Фурье. Кроме этого, корреляторы синхронизированы с генератором синусоидального напряжения. В данной работе, для измерения диэлектрических свойств материала используется только один канал тестируемой системы. Этот канал может быть любой электрической системой с входным для ОЛР-генератора сигналом и одного или двух электрических объектов, подключенных к входам

двухканального анализатора частотного отклика.

После электрического отклика материала $u_1(t) = Asin(\omega t + \varphi)$коррелятор производит преобразования:

$$U_1'(\omega) = \frac{1}{NT}\int_0^{NT} u_1(t)\sin(\omega t)\,dt, \quad (2.10)$$

$$U_2''(\omega) = \frac{1}{NT}\int_0^{NT} u_1(t)\cos(\omega t)\,dt, \quad (2.11)$$

где $U_1'(\omega) -$ синфазная компонента $u_1(t)$

$U_2''(\omega) -$ ортогональная, т.е. смещенная на 90^0, компонента, компоненты $u_1(t)$,

$N -$ число периодов, длительность которых $T = 2\pi/\omega$.

Амплитуда $A(\omega)$, фазовый угол $\varphi(\omega)$ связаны с $U_1'(\omega)$ и $U_2''(\omega)$ соотношениями:

$$A(\omega) = \sqrt{U_1'(\omega)^2 + U_2''(\omega)^2} \quad (2.12)$$

$$\varphi(\omega) = arctg(\frac{U_1'(\omega)}{U_2''(\omega)}) \quad (2.13)$$

При известном нагрузочном сопротивлении R, ток, протекающий через исследуемый материал, находится по формуле:

$$I(\omega) = \frac{A(\omega)}{R} \quad (2.14)$$

Использовав формулы, описанные выше, можно рассчитать частотную зависимость комплексного импеданса, с помощью которой можно будет рассчитать другие характеристики материала, такие как диэлектрическая проницаемость.

2.5.2Корректировка диэлектрических спектров

Измерения спектра импеданса жидкокристаллических ячеек и корректный расчет диэлектрических характеристик жк связаны с учетом влияния отдельных компонент, не только компонент, которые входят в конструкцию самой ячейки, но и соединительных проводов. В области высоких частот ($f \geq 300$ кГц), измерения диэлектрического спектра жидкокристаллических ячеек ограничены не только влиянием конечностью сопротивления ITOэлектродов, но и

индуктивностью проводов; в области низких частот ($f \leq 1$ кГц), полимерные ориентирующие слои играют роль блокирующих слоев. Для проведения корректных измерений диэлектрических спектров жидкокристаллических ячеек необходимо провести процедуру корректировки экспериментальных данных, для того, чтобы исключить влияние вышеуказанных эффектов.

2.5.3 Влияние проводимости электродов и индуктивности проводов с высокочастотной области спектра

Пустую жидкокристаллическую ячейку, которая подключена к импедансному спектрометру, можно представить с помощью эквивалентной электрической схемы, состоящей из конденсатор C, сопротивления электродов R, проводов, индуктивность которых L. Если приложить синусоидальное электрическое напряжение $U = U_0(2\pi ft)$, то второй закон Кирхгофа может описать динамику переноса заряда qв цепи:

$$L\frac{d^2q}{dt^2} + R\frac{dq}{dt} + \frac{q}{c} = U_0\sin(2\pi ft) \quad (2.15)$$

Решение данного уравнения – функция:

$$q(t) = U_0C[\frac{A}{A^2+B^2} + e^{-i\pi/2}\frac{B}{A^2+B^2}]e^{-i2\pi ft} \quad (2.16)$$

где $A = 1 - f^2LC, B = RCf.$

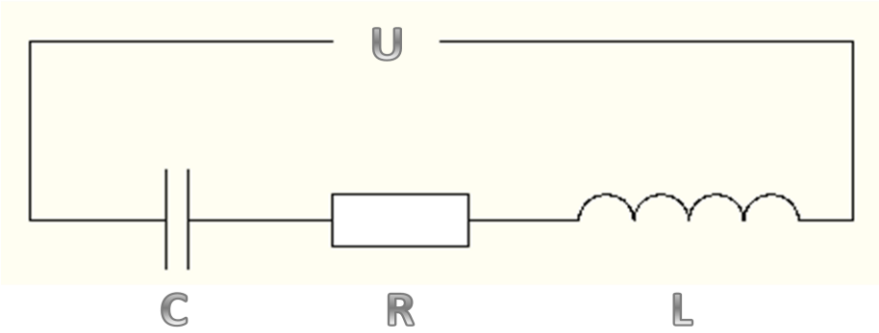


Рисунок 2.12 Эквивалентная электрическая схема пустой жк ячейки

Из этих формул видно, благодаря влиянию проводимости электродов и индуктивности проводов, эффективная емкость пустой ячейки C'отличается от

емкости эквивалентного идеального конденсатора Cкомплексным коэффициентом $G = \frac{A}{A^2+B^2} + e^{-i\pi/2}\frac{B}{A^2+B^2}$, так что $C' = GC$. Этот коэффициент можно рассматривать как эффективную диэлектрическую проницаемость ячейки. Спектры действительной и мнимой части необходимы для экспериментального определения резонансной частоты $(f_R = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}})$и частоты отсечки $(f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{RC}})$пустой ячейки.

Резонансную частоту можно найти как частоту, при которая действительная часть Gбудет отрицательной. Частота отсечки – частота, при которой мнимая часть G достигает своего максимального значения.

Если ячейка заполнена жк, то формула, описанная выше, преобразуется:

$$q(t) = U_0 C(\varepsilon'_{mes} - i\varepsilon''_{mes})e^{-i2\pi ft} = U_0 C[\frac{D}{D^2+E^2} + e^{-i\pi/2}\frac{E}{D^2+E^2}]e^{-i2\pi ft} \quad (2.17)$$

где $D = \frac{\varepsilon' LC}{\varepsilon'^2_{LC}+\varepsilon''^2_{LC}} - f^2 LC$, $E = \frac{\varepsilon'' LC}{\varepsilon'^2_{LC}+\varepsilon''^2_{LC}} + fRC$

Использовав формулы для Dи Eможно вывести выражения для вычисления действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости жк:

$$\varepsilon'_{LC} = \frac{A'}{A'^2+B'^2} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon''_{LC} = \frac{B'}{A'^2+B'^2} \quad (2.19)$$

$$A = \frac{\varepsilon'_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes}+\varepsilon''^2_{mes}} + \frac{f^2}{f_R^2} \quad (2.20)$$

$$B = \frac{\varepsilon''_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes}+\varepsilon''^2_{mes}} + \frac{f^2}{f_0} \quad (2.21)$$

Данная корректировка нужна для получения правильных значений диэлектрической проницаемости в высокочастотной области спектра. Скорректированные значения импеданса, эдмитанса, модуля проводимости, комплексной емкости приведены в таблице.

2.5.4 Влияние полимерных слоев в низкочастотной области спектра

Важным отличием ЖК ячейки от обычной электрохимической ячейки

является наличие полимерных слоев, которые нанесены на электроды. Полимерные слои – блокирующие слои, которые позволяют уменьшить влияние DCпроводимости, вследствие блокировки постоянного электрического тока. Помимо этого полимерные слои модифицируют двойные электрические слои, а значит и параметры поляризации электродов $o1$. К тому же, полимерные слои приводят к перераспределению электрического поля внутри ячейки. Поэтому, измеренная диэлектрическая проницаемость жидкокристаллической ячейки ε_{mes}значительно отличается от диэлектрической проницаемости жидкого кристалла ε_{LC}. Из-за того, что вектор диэлектрического смещения $\vec{D}$непрерывен, то зависимость диэлектрической проницаемости жидкокристаллической ячейки от параметров жидкокристаллического слоя и ориентирующего слоя можно записать как:

$$\varepsilon_{mes} = \frac{(d_{LC}+d_{AL})\varepsilon_{AL}\varepsilon_{LC}}{d_{LC}\varepsilon_{AL}+d_{AL}\varepsilon_{LC}} \quad (2.22)$$

Использовав формулу, описанную выше можно получить выражение для вычисления диэлектрической проницаемости жидкого кристалла:

$$\varepsilon_{LC} = \frac{d_{LC}\varepsilon_{LC}\varepsilon_{mes}}{(d_{LC}+d_{AL})\varepsilon_{AL}-d_{AL}\varepsilon_{mes}} \quad (2.23)$$

Эта формула позволяет провести корректировку полученных экспериментальных диэлектрических спектров в низкочастотной области спектра.

2.5.5 Паразитная емкость пустой ячейки

Паразитная емкость пустой ячейки может возникать не только в результате неоднородности электрического поля возле краев ячейки, но и вследствие припоя, который прикрепился к проводам ячейки. В этом случае емкость пустой ячейки $\mathrm{C_п}$ можно записать:

$$\mathrm{C_п} = \mathrm{C_0} + \mathrm{C}_{ST} \quad (2.24)$$

здесь C_{ST} – паразитная емкость,

$\mathrm{C_0}$ – истинная емкость пустой ячейки.

Для того, чтобы оценить паразитную емкость, нужно использовать

жидкость с известной относительно диэлектрической проницаемостью ε_L, такие как бензин или толуол. Емкость ячейки C_L, которая заполнена такой жидкостью, можно записать как:

$$C_L = \varepsilon_L \mathrm{C}_0 + \mathrm{C}_{ST} \tag{2.25}$$

Использовав выражения, описанные выше, истинную емкость пустой ячейки можно записать:

$$\mathrm{C}_0 = \frac{C_L - C_\Pi}{\varepsilon_L - 1} \tag{2.26}$$

паразитная емкость:

$$\mathrm{C}_{ST} = \frac{\varepsilon_L C_\Pi - C_L}{\varepsilon_L - 1} \tag{2.27}$$

Поэтому, для того, чтобы оценить паразитную емкость, необходимо провести измерения для нескольких ячеек из серии.

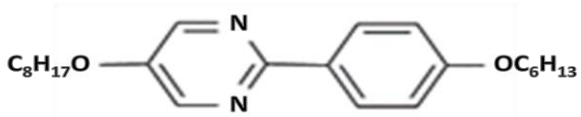
Таблица 4. Скорректированные формулы для оценки спектров импеданса, эдмитанса, диэлектрической проницаемости, электрического модуля и проводимости.

	Формула	Скорректированная формула
Импеданс	$Z(f) = Z(f)' - jZ(f)$	$Z'_{LC} = \frac{d_{cell}\varepsilon''^2_{LC}}{2\pi f \varepsilon_0 S(\varepsilon''^2_{LC} + \varepsilon'^2_{LC})}$ $Z''_{LC} = \frac{d_{cell}\varepsilon'^2_{LC}}{2\pi f \varepsilon_0 S(\varepsilon''^2_{LC} + \varepsilon'^2_{LC})}$
Эдмитанс	$Y(f) = \frac{1}{Z(f)}$	$Y_{LC}(f) = \frac{Z'_{LC}(f)}{{Z'_{LC}}^2(f) + {Z''_{LC}}^2(f)} + j\frac{Z''_{LC}(f)}{{Z'_{LC}}^2(f) + {Z''_{LC}}^2(f)}$
	$Y(f) = \frac{Z'(f)}{Z'^2(f) + Z''^2(f)} + \frac{Z''(f)}{Z'^2(f) + Z''^2(f)}$	
Диэлектрическая проницаемость	$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - j\varepsilon''(f)$	$\varepsilon'_{LC} = \frac{A}{A^2 + B^2}$ $\varepsilon''_{LC} = \frac{B}{A^2 + B^2}$ $A = \frac{\varepsilon'_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes} + \varepsilon''^2_{mes}} + \frac{f^2}{f_R^2}$ $B = \frac{\varepsilon''_{mes}}{\varepsilon'^2_{mes} + \varepsilon''^2_{mes}} - \frac{f^2}{f_R^2}$
	$\varepsilon'(f) = \frac{Z''d_{cell}}{2\pi f \varepsilon_0 S(Z'^2 + Z''^2)}$ $\varepsilon''(f) = \frac{Z'd_{cell}}{2\pi f \varepsilon_0 S(Z'^2 + Z''^2)}$	
Модуль	$M(f) = \frac{1}{\varepsilon(f)}$	$M_{LC}(f) = \frac{\varepsilon'_{LC}(f)}{\varepsilon'_{LC}(f)^2 + \varepsilon''_{LC}(f)^2} + j\frac{\varepsilon''_{LC}(f)}{\varepsilon'_{LC}(f)^2 + \varepsilon''_{LC}(f)^2}$
	$M(f) = \frac{\varepsilon'(f)}{\varepsilon'(f)^2 + \varepsilon''(f)^2} + j\frac{\varepsilon''(f)}{\varepsilon'(f)^2 + \varepsilon''(f)^2}$	
Проводимость	$\sigma(f) = \sigma'(f) - j\sigma''(f)$	$\sigma'(f) = \frac{Z'_{LC}d_{cell}}{S({Z'_{LC}}^2 + {Z''_{LC}}^2)}$ $\sigma'(f) = \frac{Z''_{LC}d_{cell}}{S({Z'_{LC}}^2 + {Z''_{LC}}^2)}$
	$\sigma'(f) = \frac{Z'd_{cell}}{S(Z'^2 + Z''^2)}$ $\sigma''(f) = \frac{Z''d_{cell}}{S(Z'^2 + Z''^2)}$	

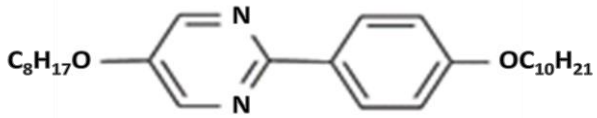
2.6 Описание эксперимента

В качестве главной LCматрицы для нанодисперсий была разработана смесь FLC $(CHS1)$, состоящая из гомоголов фенилпиримидина и хирального компонента (см. Табл. 5), $(CHS1)$ имеет фазовые переходы $SmC^* - 347\,K - SmA - 357\,K - Iso$ и шаг спирали $p \approx 510$ *нм* $(T = 298\,K)$, которые измерены с помощью спектроскопии кругового дихроизма (CD).

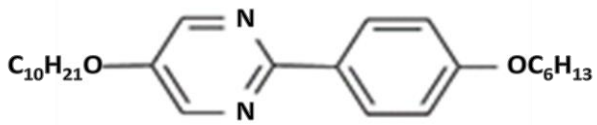
Таблица5. Компоненты сегнетоэлектрической жидкокристаллической смеси $(CHS1)$



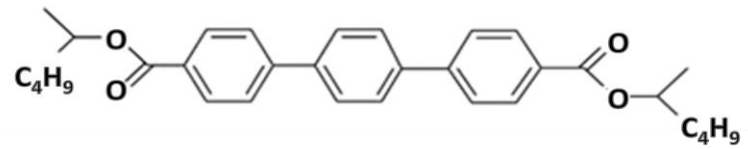
26,6 % мас.



24 % мас.



32,9 % мас.



16,5 % мас.

Для создания дисперсий $FLC\ /\ GNS$ была выбрана коммерчески доступная $(NanopartzInc.)$, покрытая($NSol$ полимером (алкилакрилат)) золотая наносфера (с радиусом $rGNS = 10^{-8}$*м*). Полимер $NSol$ поддерживает гомеотропное выравнивание молекул жидкого кристалла [82]. Для приготовления нанодисперсии $FLC\ /\ GNS$ мы диспергировали10 *мг*GNSв 20 *мл*чистого хлороформа (хроматографическая градуировка, чистота более 99,9 %, $SigmaAldrich$) и в течение 5 минут обрабатывали ультразвуком (мощность 300 *Вт*, частота 10 *кГц*). Из-за того, что золотые наночастицы были покрыты $NSol$ (алкил акрилат) полимером, они прекрасно диспергировали в хлороформе. Однако были обнаружены скопления (агломерированные) GNS, но их

концентрация была значительно ниже, чем у не агломерированных GNS[83]. Полученная дисперсия $GNS\,/\,хлороформ$ была стабильной во времени. По крайней мере, через месяц после её приготовления осаждение наностержней не наблюдалось. На второй стадии мы смешивали $GNS\,/\,хлороформ(0{,}4\,мл)$ с смесью $FLC(200\,мг)$ и обрабатывали ультразвуком при повышенной температуре(температура фазового перехода $SmA-Iso$) в течение нескольких часов. Концентрация дисперсных $GNS(n_{WT}^{GNS})$ составила около $0{,}1\,\%\,мас.$, что соответствует их удельной плотности $n^{GNS}\approx 2.1\times 10^{18}м^{-3}$. Среднее расстояние между наносферами составляет около 160 нм. Микроскопическое исследование темного поля в чистом FLC и нанодисперсии подтверждают практически свободное от скоплений пространственное распределение GNS в жидком кристалле. Наличие золотых наночастиц внутри дисперсий было подтверждено с помощью CD – спектроскопии, наблюдая полосу вблизи локализованной поверхностной плазмонной резонансной длины волны. В пределах точности ($\approx 1-2\,K$) дифференциального сканирующего калориметра ($LinkamDSC-600$) влияние наночастиц на фазовые переходы FLC не наблюдалось.

Для исследования образцов клетки (ячейка $d_{cell}\approx 2{,}7\times 10^{6}$, активная область $S=1{,}2\times 10^{-4}м^{2}$), состоящей из двух стеклянных подложек с электропроводящими напыленными и структурированными электродами оксида индия – олова (ITO) (поверхностное сопротивление $\approx 20\,Ом/?$), а также со спин-открытыми однонаправлено протертыми полимерными слоями ($Neylon\,6$, толщина полимера $\approx 4\times 10^{-8}м$), обеспечивающими плоское выравнивание СЖК чувствительности к приложенному электрическому полю.

2.6.1 Эквивалентные электрические схемы сегнетоэлектрических жк ячеек.

Электрический отклик сегнетоэлектрической жидкокристаллической ячейки можно представить с помощью эквивалентных электрических схем. В данной работе были предложены две эквивалентные электрические схемы.

Первая – простая эквивалентная электрическая схема с четырьмя пассивными элементами, которые представляют две RC −цепочки.

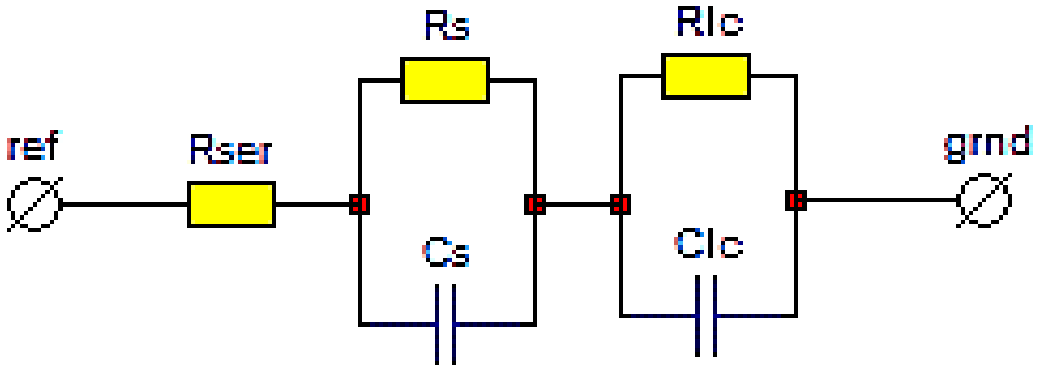


Рисунок 2.13. Эквивалентная электрическая схема - две RC −цепочки.

Здесь R_{ser}, R_s, R_{lc}–сопротивление электродов, ориентирующих слоев и жидкокристаллического слоя, соответственно.

C_s, C_{lc}– емкость ориентирующих слоев и жидкокристаллического слоя.

С помощью этой схемы можно только ориентировочно оценить электрический отклик СЖК, из-за того, что данная схема не позволяет учесть нелинейный характер сегнетоэлектрического жидкого кристалла. В данной схеме, емкость C_{lc}и сопротивление R_{lc} зависят от напряжения. В таком случае, данные параметры будут интегральными, которые при своих значениях не иллюстрируют вклад протекающих механизмов.

Вторая – это подробная эквивалентная схема СЖК ячейки, позволяющая отделить сегнетоэлектрическую часть отклика от общего диэлектрического отклика.

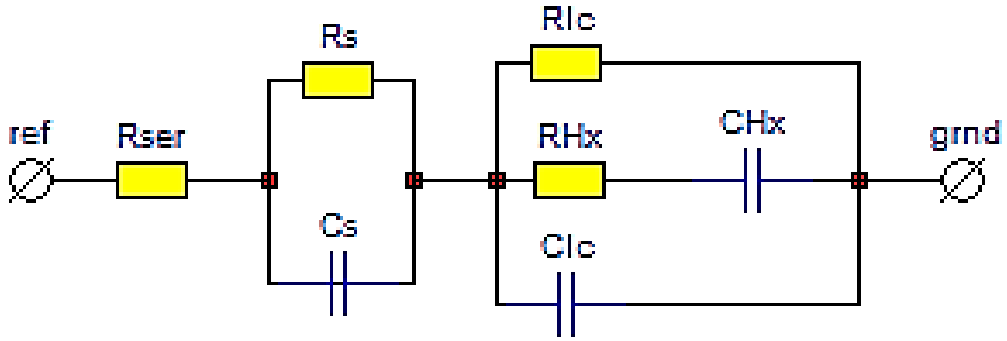


Рисунок 2.14. Подробная эквивалентная электрическая схема сегнетоэлектрической жидкокристаллической ячейки

Здесь R_{ser} – сопротивление электрода

R_s, C_s – сопротивление и емкость ориентирующих слоев и электродов, описывающие свойства ячейки.

R_{lc}, C_{lc} –параметры, которые описывают вклад жидких кристаллов.

R_{hx}, C_{hx} –параметры с сегнетоэлектрической частью диэлектрического отклика.

Недостатком этой схемы является некорректное описание сегнетоэлектрической части жидкого кристалла, которое описывается элементом C_{hx}.

2.6.2 Электрооптические свойства.

Измерялись электрооптические параметры образцов с помощью установки, состоящей из $He - Ne$ – лазера($\lambda = 632{,}8$ нм, $P = 10$мВт), частотного генератора (HP), усилителя напряжения, цифрового осциллографа (HP), $p - i - n$ фотодиода ($Thorlabs$), вращающийся стол с компьютерным управлением и камера с контролируемой температурой ($Linkam$). Методы измерения спонтанной поляризации (P_s), времени электрооптического отклика (нарастания) (τ) и угла наклона (θ) описаны в другом месте[84].

Для измерения времени отклика и угла наклона к ячейкам применялось биполярное прямоугольное волновое напряжение с амплитудой $U = 10$В и

частотой $f = 10$ Гц. Для измерения P_s использовался биполярный сигнал напряжения треугольника с одинаковой амплитудой и частотой. Время переключения, спонтанная поляризация и угол наклона измерялись в температурном диапазоне SmC^*фазы смеси FLC. Как было показано, на угол наклона влияют золотые наносферы. Вращательную вязкость можно оценить по измеренным электрооптическим параметрам следующим образом:

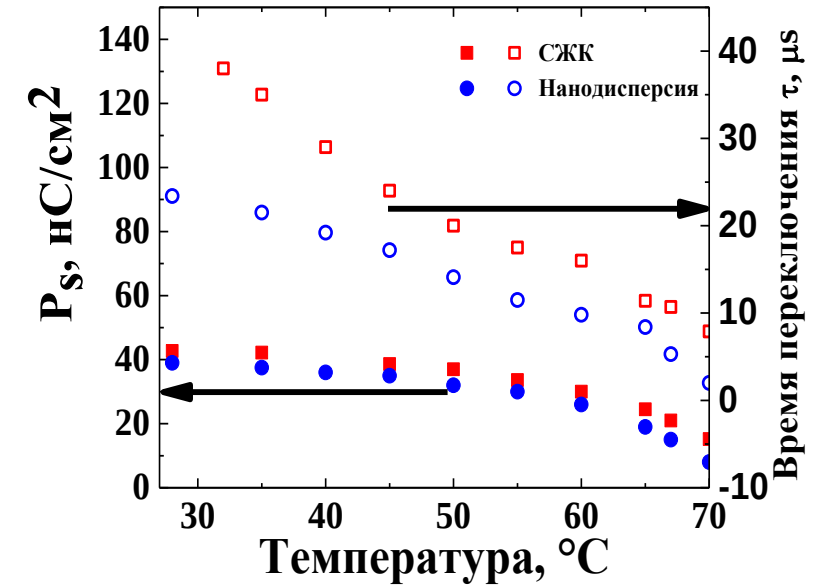
$$\gamma_\varphi = P_s \tau E \tag{2.28}$$

Здесь E – напряженность электрического поля, приложенного к слою FLC.

Обычно E рассчитывается как $E = V/d_{cell}$ (V – амплитуда приложенного напряжения). Используя эти формулы, можно оценить скорость вращения чистого FLC и диспресии $FLC\ /\ GNSs$.

Электрооптические измерения (рис. 2.15 а) показывают, что спонтанная поляризация ($P_s^{FLC\ /\ GNSs}$, точность ≈ 3 нК/см^2) и время отклика ($\tau^{FLC\ /\ GNSs}$,точность $\approx 0{,}1$ мкс)нанодисперсий $FLC\ /\ GNSs$ ниже, чем в СЖК ячейке (P_s^{FLC} ,τ^{FLC}) во всем температурном диапазоне. Оцененная вращательная вязкость дисперсии $FLC\ /\ GNSs$ также ниже, чем у СЖК ячейки (рис. 2.15 б).

Это довольно необычный результат, который можно объяснить перераспределением напряжения между компонентами ячейки FLC, следующими из модели динамического напряжения. Согласно модели делителя напряжений диэлектрические свойства как нанодисперсий, так и СЖК ячейки должны оказывать решающее влияние на их электрооптический отклик. Как было показано, захват ионов золотых наночастиц влияет на толщину двойных электрических слоев и ,следовательно, на сопротивление ячеек FLC. Из-за этих дефектов внутреннее электрическое поле в нелегированной ячейке должно отличаться от внутреннего поля в ячейках, которые заполнены нанодисперсиями. Кроме того, падение напряжения на границе, не равно напряжению, приложенному к слою FLC из них. Эти напряжения важны для правильной оценки параметров материала.



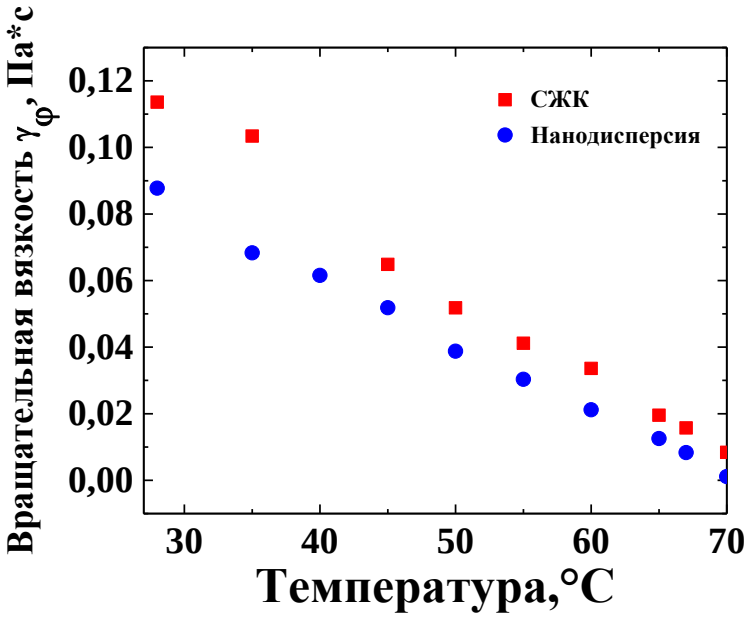


Рисунок .2.15 а) Зависимость спонтанной поляризации и времени электрооптического переключения чистых FLC (заполненные и открытые квадраты) и дисперсии $FLC\ /\ GNS$ (заполненные и открытые окружности) от температуры; б) Оценочные значения вращательных вязкостей чистой FLC и нанодисперсий $FLC\ /\ GNS$ как функция температуры.

Для проверки этой гипотезы спектр импеданса (рис. 2.16 а-в) был измерен с помощью импедансного спектрометра (Alfa System, Novocontrol)в диапазоне

частот $(f)1$ мГц $-$ 250 кГц. Амплитуда осциллирующего напряжения V_{pr} в исследованиях была равна 0,1 В, что близко к тепловому напряжению ($\frac{k_B T}{e} \approx 2{,}7 \times 10^{-2}$ В, $T = 300\,K$, e – элементарный заряд , k_B –постоянная Больцмана). Поэтому можно предположить, что вклад эффектов объемного заряда в диэлектрический спектр пренебрежимо мал. Измерения проводились при трех разны температурах ($T = 300\,K, 308$ К, 318 К) в переделах SmC^*. В низкочастотно диапазоне спектров (1 мГц $-$ 100 Гц) было найдено несколько релаксационных процессов как для первоначальных FLC, так и для дисперсий $FLC\ /\ GNS$. Подробное исследование этих режимов было приведено в [85]. В диапазоне средних частот (1 кГц $-$ 10 кГц) для всем температур наблюдался режим Голдстоуна (GM).

Эквивалентная электрическая схема FLC показана на рис. 2.16 ги отображены вклады трех электрических компонентов ячейки: а) слой FLC ($C_{LC}, R_{LC}, C_{hx}, R_{rh}$), б) пористые выравнивающие слои (C_{pol}, R_{pol})и с) электрические двойные слои (C_{edl}, R_{edl}). Эта схема была сведена к более простой (см. Рис. 2d). Эта схема состоит из двух RC –цепей, первая из которых описывает граничные вклады (R_1, C_1), а вторая отвечает за уровень $FLC(R_2, C_2)$. Параметры приведены эквивалентной схемы ячеек могут быть получены из спектров импеданса ($Z = Z' - IZ"$).

Измеренные спектры комплексного импеданса были аппроксимированы с помощью уравнения (2) с использованием комплексного метода нелинейных наименьших квадратов ($CNLS$) на основе алгоритма минимизации Левенберга – Марквардта:

$$Z_{CELL} = Z_{FLC} + Z_{BDL} \tag{2.29}$$

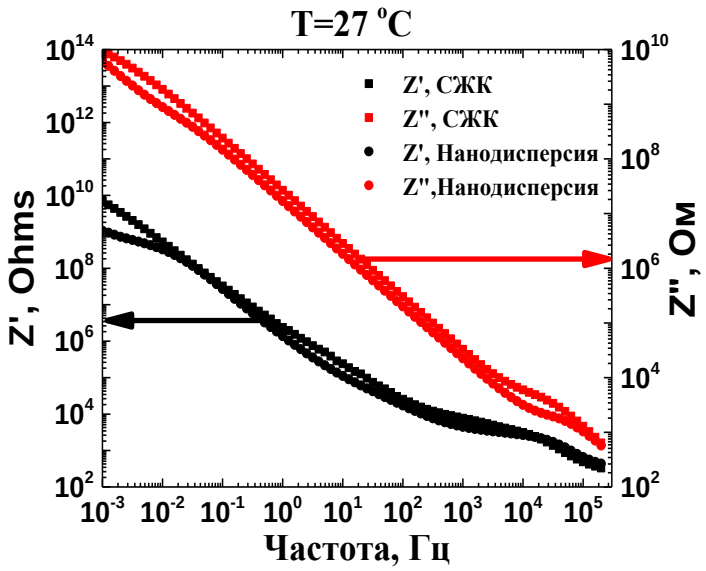
Где

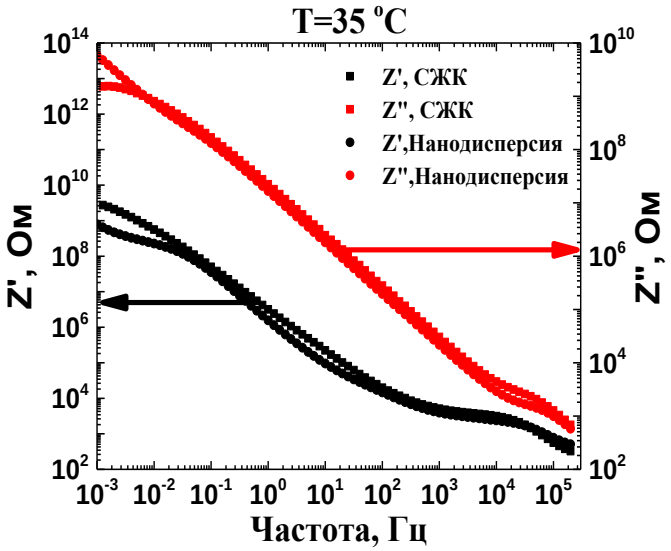
$$Z_{BDL} = \frac{R_{BDL}}{1+i2\pi f R_{BDL} C_{BDL}} = \frac{R}{4\pi^2 C^2 f^2 R^2+1} - \frac{2i\pi C f R^2}{4\pi^2 C^2 f^2 R^2+1} \tag{2.30}$$

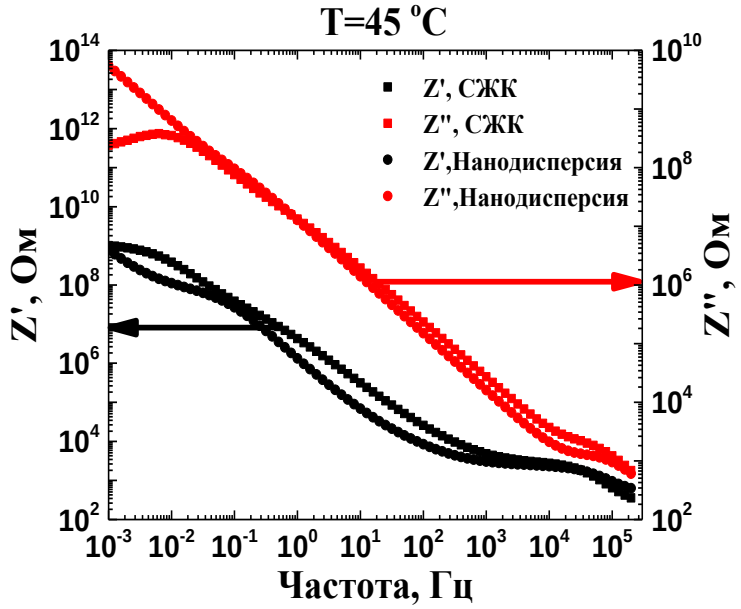
$$Z_{FLC} = \frac{R_{FLC}}{1+i2\pi f R_{FLC} C_{FLC}} = \frac{R}{4\pi^2 C^2 f^2 R^2+1} - \frac{2i\pi C f R^2}{4\pi^2 C^2 f^2 R^2+1} \tag{2.31}$$

Здесь вклад сопротивления ITO и индукции Pbв общий импеданс был

пренебрежен.







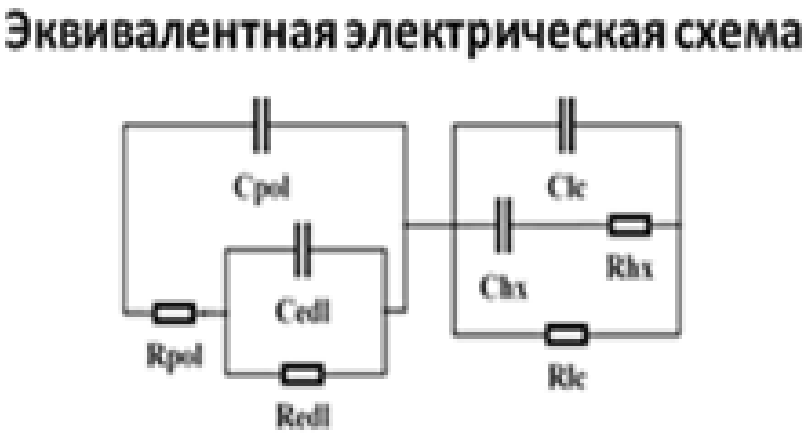


Рисунок 2.16 Реальные (черные символы) и мнимые (красные символы) части FLC (заполненные квадраты) и ячейки $FLC\ /\ GNS$ (заполненные окружности) для температур 27^0C (а), 35^0C (б), 45^0C (в); Эквивалентная электрическая схема ячейки FLC(г).

Результаты аппроксимации приведены в таблице 6,7.

Таблица 6. Значения аппроксимации эквивалентных элементов электрической цепи.

Температура, ^{0}C		Граничный уровень		FLC уровень	
		R_s, Ом	C_s, Ф	R_{lc}, Ом	C_{lc}, Ф
27	Нанодисперсия	$2{,}78 \times 10^3$	$1{,}78 \times 10^{-9}$	$3{,}10 \times 10^9$	$1{,}02 \times 10^{-8}$
	СЖК	$6{,}30 \times 10^3$	$1{,}71 \times 10^{-9}$	$1{,}36 \times 10^{10}$	$5{,}99 \times 10^{-9}$
35	Нанодисперсия	$2{,}31 \times 10^3$	$1{,}49 \times 10^{-9}$	$1{,}28 \times 10^9$	$1{,}31 \times 10^{-9}$
	СЖК	$3{,}91 \times 10^3$	$1{,}66 \times 10^{-9}$	$2{,}20 \times 10^9$	$6{,}71 \times 10^{-9}$
45	Нанодисперсия	$2{,}06 \times 10^3$	$1{,}25 \times 10^{-9}$	$1{,}28 \times 10^{10}$	$1{,}31 \times 10^{-8}$
	СЖК	$3{,}23 \times 10^3$	$1{,}57 \times 10^{-9}$	$7{,}71 \times 10^8$	$8{,}58 \times 10^{-9}$

Таблица 7. Значения аппроксимации эквивалентных элементов электрической цепи.

Температура, ^{0}C		Граничный уровень				FLC уровень	
		R_s, Ом	C_s, Ф	R_{hx}, Ом	C_{hx}, Ф	R_{lc}, Ом	C_{lc}, Ф
27	Нанодисперсия	$2{,}92 \times 10^3$	$1{,}59 \times 10^{-9}$	$3{,}21 \times 10^8$	$1{,}35 \times 10^{-8}$	$3{,}35 \times 10^{10}$	$2{,}22 \times 10^{-8}$
	СЖК	$5{,}90 \times 10^3$	$1{,}70 \times 10^{-9}$	$2{,}08 \times 10^8$	$1{,}37 \times 10^{-8}$	$1{,}63 \times 10^{10}$	$9{,}08 \times 10^{-9}$
35	Нанодисперсия	$2{,}38 \times 10^3$	$1{,}43 \times 10^{-9}$	$1{,}75 \times 10^8$	$1{,}31 \times 10^{-8}$	$3{,}73 \times 10^{10}$	$2{,}37 \times 10^{-8}$
	СЖК	$3{,}80 \times 10^3$	$1{,}54 \times 10^{-9}$	$1{,}22 \times 10^8$	$1{,}01 \times 10^{-8}$	$2{,}81 \times 10^9$	$1{,}50 \times 10^{-8}$
45	Нанодисперсия	$2{,}09 \times 10^3$	$1{,}11 \times 10^{-9}$	$6{,}37 \times 10^7$	$1{,}93 \times 10^{-8}$	$3{,}05 \times 10^{10}$	$2{,}53 \times 10^{-8}$
	СЖК	$3{,}07 \times 10^3$	$1{,}48 \times 10^{-9}$	$1{,}31 \times 10^7$	$1{,}04 \times 10^{-8}$	$8{,}55 \times 10^8$	$2{,}03 \times 10^{-8}$

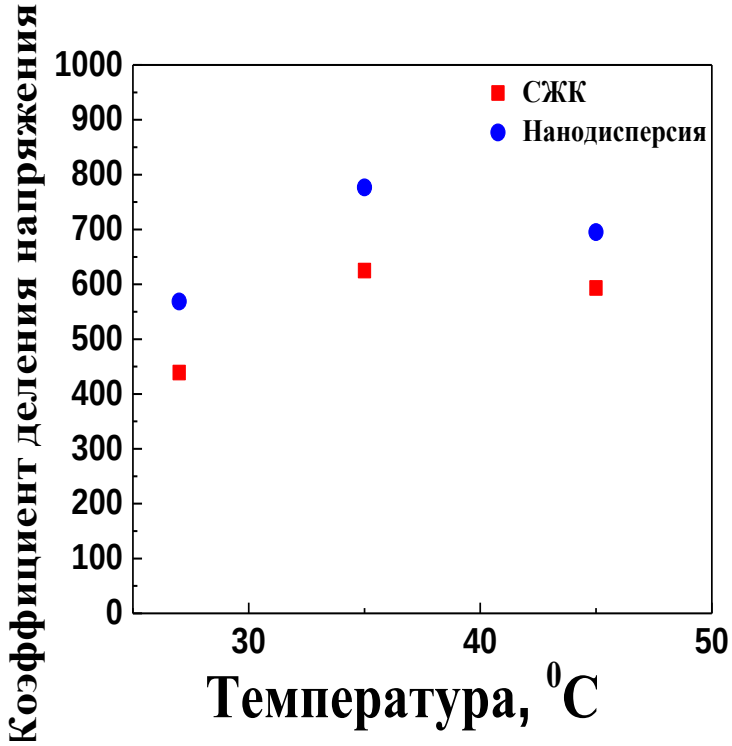
Используя эти данные, можно рассчитать распределение напряжения между пограничными слоями и объемом FLC. Напряжение, приложенное к граничным элементам(выравнивающие слои и электрические двойные слои) и слой FLC, может быть рассчитано как $U_{BDL} = VZ_{BDL}/Z_{CELL}$и $U_{FLC} = VZ_{FLC}/Z_{CELL}$, соответственно. Отношение напряжения на слое FLC к напряжению на выравнивающих слоях равно

$$\frac{U_{FLC}}{U_{BDL}} = \frac{Z_{FLC}}{Z_{BDL}} = \frac{R_{FLC}(1+i2\pi f R_{BDL}C_{BDL})}{R_{BDL}(1+i2\pi f R_{FLC}C_{FLC})} \quad (2.32)$$

Далее мы предполагаем, что первые фурье - гармоники приложенного биполярного прямоугольного напряжения вносят основной вклад в электрооптическое переключение FLC. Используя это предположение, мы рассчитали отношение импедансов.

Благодаря этому эффекту электрооптический отклик сегнетоэлектрической жидкокристаллической ячейки становится сложным, и детали этого эффекта будут описаны в отдельной статье.

Здесь, однако мы предполагаем, что электрооптический отклик СЖК ячейки в основном определяется динамикой переориентации молекул FLC вне слоев EDL.



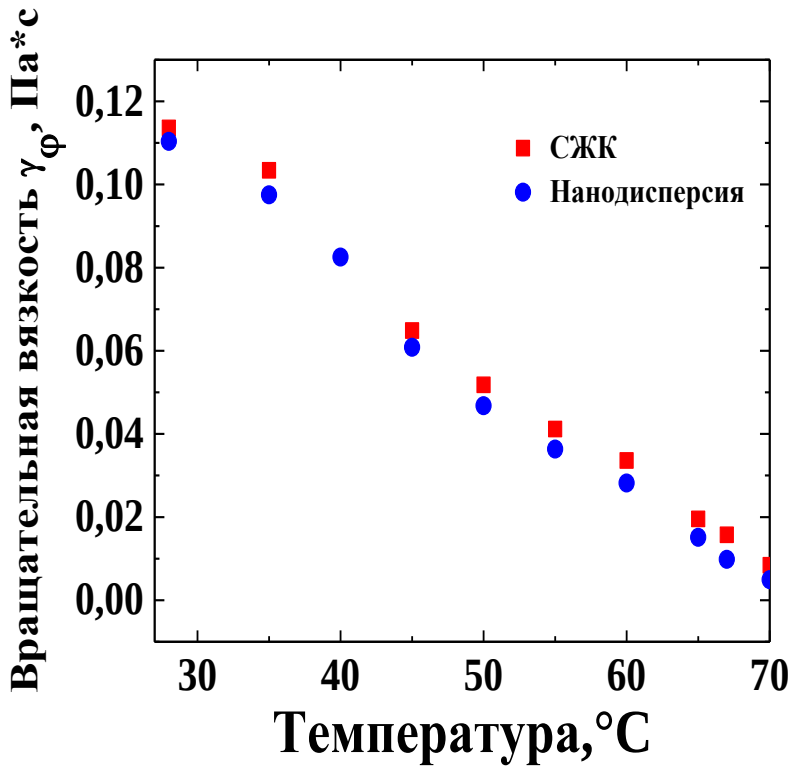


Рисунок 2.17. а) Коэффициент деления напряжения для СЖК ячейки и для нанодисперсии в зависимости от температуры; б) Температурная зависимость скорректированных значений вращательной вязкости СЖК ячейки и нанодисперсии.

Используя экспериментальные данные можно легко оценить электрическое поле внутри ячеек и, следовательно, вращательную вязкость образцов FLC. Если не учитывать влияние внутреннего электрического поля на величину вязкости вращения, то очень легко прийти к неправильному выводу. Когда мы рассматриваем внутреннее электрическое поле как $E = V/d_{cell}$, то мы можем прийти к выводу, что вращательная вязкость сильно зависит от наночастиц. Однако, если принять во внимание электрическую схему ячеек, то легко увидеть, что этот эффект отсутствует. Поэтому можно утверждать, что GNS влияют на внутреннее электрическое поле, а не на вращательную вязкость и можно считать, что $\gamma_\varphi^{FLC} \approx \gamma_\varphi^{FLC/GNSs}$. Однако уменьшение $P_S^{FLC/GNSs}$ относительно P_S^{FLC} нельзя объяснить с помощью модели DVD, потому что FLC полностью переключаются

приложенным электрическим полем. Скорее всего, этот эффект связан с антипараллельной дипольно-индуцированной дипольной корреляцией между молекулами FLC и диспергированными наночастицами или из-за сильного закрепления молекул FLC на наночастицах, что приводит к их нечувствительности к приложенному электрическому полю.

2.6.3Критерий Акаике.

Из-за того, что для стандартного дисперсионного анализа необходимы нормальности ошибок, которых в данном случае нет, то он не подходит. Критерий Фишера также нельзя применить, из-за отсутствия нормальности. Поэтому в данной работе применили информационный критерий Акаике. Этот критерий – это способ подбора моделей из набора моделей[86].

Модель, которая была выбрана в данной работе, позволяет минимизировать расстояние Куллбека-Лейблера между моделью и экспериментальными данными.

Данный информационный критерий часто называют $AICc$, в основном учитывается размер выборки, которая является решающим фактором при выборе относительного наказания за сложность модели с небольшим набором данных ($n/k < 40$). [87] Он рассчитывается по формуле:

$$AICc = \ln(RSS) + \frac{n+k}{n-k-2} \quad (2.33)$$

Где n – размер выборки

k - количество параметров

RSS - остаточная сумма квадратов, которая определяется по формуле[88]:

$$\mathrm{RSS} = \sum_{i=1}^{n} \hat{\xi}_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (|Z_{exp}| - |Z_{fit}|)^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\sqrt{Z'_{exp}{}^2 + Z''_{exp}{}^2} - \sqrt{Z'_{fit}{}^2 + Z''_{fit}{}^2} \right)^2 \quad (2.34)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были изучены электрооптические и диэлектрические свойства СЖК и нанодисперсий.

Было показано, что :

1. Исследованная нанодисперсия имеет более быстрое время электрооптического переключения и более низкую спонтанную поляризация по сравнению с СЖК.

2. Золотые наночастицы влияют на внутреннее электрическое поле, а не на вращательную вязкость и можно считать, что $\gamma_{\varphi}^{FLC} \approx \gamma_{\varphi}^{FLC/GNSs}$.

СПИСОКПУБЛИКАЦИЙ

1. F. V. Podgornov, M. V. Gavrilyak, V. A. Boronin, A. R. Karaawi, W. Haase, Mechanism of enhancement of electrooptic switching time of ferroelectric liquid crystal/ gold nanoparticles nanodispersion, 2nd Joint German-British Liquid Crystal Conference, Würzburg April 3-5, 2017 (poster presentation)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙСПИСОК

[1] PodgornovF. V. hresholdlesselectroopticalmodeinFerroelectricLiquidCrystals :дис. – TechnischeUniversität, 2004.

[2] Blinov L. M., Chigrinov V. G. Electrooptical Effects Due to the Uniform Distortion of Nematic Liquid Crystals //Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials. – Springer New York, 1994. – С. 133-234.

[3] Sonin A. S., Belyakov W. A. Optics of cholesteric liquid crystals. – 1982.

[4] Kriezis E. E., Parry-Jones L. A., Elston S. J. Optical properties and applications of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals //Optical Applications of Liquid Crystals. – 2003.

[5] Lagerwall S. T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals. – John Wiley & Sons, 2008.

[6] Meyer R. B., Liebert L. 1. Strzelecki, and P. Keller //J. Phys.(Paris) Lett. – 1975. – Т. 36. – С. L69.

[7] Moddel G. Ferroelectric liquid crystal spatial light modulators //OPTICAL ENGINEERING-NEW YORK-MARCEL DEKKER INCORPORATED-. – 1994. – Т. 47. – С. 287-287.

[8] Chieu T. C., Yang K. H. Effect of alignment layer conductivity on the bistability of surface-stabilized ferroelectric liquid-crystal devices //Applied physics letters. – 1990. – Т. 56. – №. 14. – С. 1326-1328.

[9] Handschy M. A., Clark N. A. Structures and responses of ferroelectric liquid crystals in the surface-stabilized geometry //Ferroelectrics. – 1984. – Т. 59. – №. 1. – С. 69-116.

[10] Nakamura T., Ichinose H., Naemura S. Simulation of Interfacial Interaction Effects on Electro-Optic Switching in Ferroelectric Liquid Crystals //Japanese Journal of Applied Physics. – 1987. – Т. 26. – №. S2. – С. 114.

[11] Inui S., Iimura N., Suzuki T. H, Iwane, K. Miyachi, Y. Takanishi, A. Fukuda //J. Mater. Chem. – 1996. – Т. 6.

[12] Fukuda A. Asia Display ‘95 //Proceedings of the 15th International Display

Research Conference. – 1995. – Т. 61. – С. 177.

[13] Fukuda A. et al. Tilting correlation in adjacent layers and possible thresholdless antiferroelectricity in SC*-like liquid crystals //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1997. – Т. 303. – №. 1. – С. 379-390

[14] Fukuda A. et al. Tilting correlation in adjacent layers and possible thresholdless antiferroelectricity in SC*-like liquid crystals //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1997. – Т. 303. – №. 1. – С. 436-447.

[15] Seomun S. S. et al. Dig //AM-LCD. – 1996. – Т. 96. – С. 61.

[16] Takanishi Y. et al. Evolution of switching characteristics from tristable to V-shaped in an apparently antiferroelectric liquid crystal //Japanese journal of applied physics. – 1997. – Т. 36. – №. 6R. – С. 3586.

[17] Seomun S. S. Bulk optical properties in binary mixtures of antiferroelectric liquid crystal compounds showing V-shaped switching //Liquid crystals. – 1999. – Т. 26. – №. 2. – С. 151-161.

[18] Chandani A. D. L. Effect of alignment layer on V-shaped switching in a chiral smectic liquid crystal //Liquid crystals. – 1999. – Т. 26. – №. 2. – С. 167-179.

[19] Seomun S. S. et al. Langevin Type Alignment in a Smectic Liquid Crystal Mixture Showing V-Shaped Switching As Studied by Optical Second-Harmonic Generation //Japanese journal of applied physics. – 1998. – Т. 37. – №. 6B. – С. L691.

[20] Park B. et al. Collective molecular motion during V-shaped switching in a smectic liquid crystal //Japanese journal of applied physics. – 1999. – Т. 38. – №. 3R. – С. 1474.

[21] Gorecka E. et al. Observation of a frustrated phase in mixtures of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals //Physical review letters. – 1998. – Т. 81. – №. 14. – С. 2946.

[22] Park B. et al. Molecular motion in a smectic liquid crystal showing V-shaped switching as studied by optical second-harmonic generation //Physical Review E. – 1999. – Т. 59. – №. 4. – С. R3815.

[23] Hayashi N. et al. Orientational distributions in smectic liquid crystals

showing V-shaped switching investigated by polarized Raman scattering //Physical Review E. – 2002. – Т. 65. – №. 4. – С. 041714.

[24] Shibahara S. et al. Observation of a soft smectic liquid-crystal phase in a mixture showing V-shaped switching //Physical Review E. – 2001. – Т. 63. – №. 5. – С. 051707.

[25]Lagerwall J. P. F. et al. The case of thresholdless antiferroelectricity: polarization-stabilized twisted SmC* liquid crystals give V-shaped electro-optic response //Journal of Materials Chemistry. – 1999. – Т. 9. – №. 6. – С. 1257-1261.

[26] Gault M. H. Rudwa!. TC, Engles, WD and Dossetor, 1. B.(1968) //Ann. Intern. Med. – Т. 68. – С. 906.

[27]Clark N. A., Coleman D., Maclennan J. E. Electrostatics and the electro-optic behaviour of chiral smectics C:'block'polarization screening of applied voltage and'V-shaped'switching //Liquid Crystals. – 2000. – Т. 27. – №. 7. – С. 985-990.

[28] O'Callaghan M. J. Switching dynamics and surface forces in thresholdless "V-shaped" switching ferroelectric liquid crystals //Physical Review E. – 2003. – Т. 67. – №. 1. – С. 011710.

[29] Čopič M., Maclennan J. E., Clark N. A. Structure and dynamics of ferroelectric liquid crystal cells exhibiting thresholdless switching //Physical Review E. – 2002. – Т. 65. – №. 2. – С. 021708.

[30] Mottram N. J., Elston S. J. Thresholdless switching induced by polar anchoring in antiferroelectric liquid crystals //Liquid crystals. – 1999. – Т. 26. – №. 12. – С. 1853-1856.

[31]Mottram N. J., Elston S. J. Theoretical investigation into the effects of polar anchoring in antiferroelectric liquid crystal cells //Physical Review E. – 2000. – Т. 62. – №. 5. – С. 6787.

[32] Trügler A. Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Basic Principles and Simulation. – Springer, 2016. – Т. 232.

[33] Ashcroft N. W., Mermin N. D. Solid state physics. – 1976.

[34] Van de Hulst H. C., Twersky V. Light scattering by small particles //Physics

Today. – 1957. – Т. 10. – №. 12. – С. 28-30.

[35] Kreibig U. Hundert Jahre Mie-Theorie. Optische Eigenschaften von Nanopartikeln //Physik in unserer Zeit. – 2008. – Т. 39. – №. 6. – С. 281-287.

[36] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen //Annalen der physik. – 1908. – Т. 330. – №. 3. – С. 377-445.

[37] Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering by a sphere //Absorption and Scattering of Light by Small Particles. – 1983. – С. 82-129.

[38] Stratton J. A. et al. Electromagnetic Theory (IEEE Press Series on Electromagnetic Wave Theory). – 2007.

[39] Patoka P. Tunable plasmonic properties of nanostructures fabricated by shadow nanosphere lithography :дис. – Freie Universität Berlin, 2011.

[40] Hostetler M. J. et al. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size //Langmuir. – 1998. – Т. 14. – №. 1. – С. 17-30.

[41] Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M. P. Control of the shape and the size of copper metallic particles //The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Т. 100. – №. 10. – С. 4160-4166.

[42] Link S., Mohamed M. B., El-Sayed M. A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant //The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Т. 103. – №. 16. – С. 3073-3077.

[43] Drude P. Zur elektronentheorie der metalle //Annalen der Physik. – 1900. – Т. 306. – №. 3. – С. 566-613.

[44] Drude P. Zur elektronentheorie der metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte //Annalen der Physik. – 1900. – Т. 308. – №. 11. – С. 369-402.

[45] Tonks L., Langmuir I. Oscillations in ionized gases //Physical Review. – 1929. – Т. 33. – №. 2. – С. 195.

[46] Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles

//Langmuir. – 1996. – Т. 12. – №. 3. – С. 788-800.

[47]Fröhlich H., Pelzer H. Plasma oscillations and energy loss of charged particles in solids //Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1955. – Т. 68. – №. 6. – С. 525.

[48] Ghaemi H. F. et al. Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes //Physical review B. – 1998. – Т. 58. – №. 11. – С. 6779.

[49] Sambles J. R., Bradbery G. W., Yang F. Optical excitation of surface plasmons: an introduction //Contemporary physics. – 1991. – Т. 32. – №. 3. – С. 173-183.

[50] Burstein E., De Martini F. Polaritons(proceedings). – 1974.

[51] Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films //Physical Review. – 1957. – Т. 106. – №. 5. – С. 874.

[52] Kanazawa H. On the plasma oscillations in metal foils //Progress of Theoretical Physics. – 1961. – Т. 26. – №. 6. – С. 851-860.

[53] Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection //Zeitschrift für Physik. – 1968. – Т. 216. – №. 4. – С. 398-410.

[54] Kretschmann E., Raether H. Notizen: radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light //Zeitschrift für Naturforschung A. – 1968. – Т. 23. – №. 12. – С. 2135-2136.

[55] Pitarke J. M. et al. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons //Reports on progress in physics. – 2006. – Т. 70. – №. 1. – С. 1.

[56] Papavassiliou G. C. Optical properties of small inorganic and organic metal particles //Progress in Solid State Chemistry. – 1979. – Т. 12. – №. 3-4. – С. 185-271.

[57] Kerker M. The scattering of light. – 1969.

[58] Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering by a sphere //Absorption and Scattering of Light by Small Particles. – 1983. – С. 82-129.

[59] Liz-Marzán L. M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles //Langmuir. – 2006. – Т. 22. – №. 1. – С. 32-41.

[60] Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111. – №. 10. – С. 3806-3819.

[61] Hecht B. et al. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons //Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 9. – С. 1889.

[62] Ditlbacher H. et al. Fluorescence imaging of surface plasmon fields //Applied physics letters. – 2002. – Т. 80. – №. 3. – С. 404-406.

[63] Ritchie R. H. et al. Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction //Physical Review Letters. – 1968. – Т. 21. – №. 22. – С. 1530.

[64] Wood R. W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum //Proceedings of the Physical Society of London. – 1902. – Т. 18. – №. 1. – С. 269.

[65] Moreland J., Adams A., Hansma P. K. Efficiency of light emission from surface plasmons //Physical Review B. – 1982. – Т. 25. – №. 4. – С. 2297.

[66] Worthing P. T., Barnes W. L. Efficient coupling of surface plasmon polaritons to radiation using a bi-grating //Applied Physics Letters. – 2001. – Т. 79. – №. 19. – С. 3035-3037.

[67] Li E. P., Chu H. S. Plasmonic nanoelectronics and sensing. – Cambridge University Press, 2014.

[68] Maier S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. – Springer Science & Business Media, 2007.

[69] Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2003. – Т. 377. – №. 3. – С. 528-539.

[70] Abdulhalim I., Zourob M., Lakhtakia A. Surface plasmon resonance for biosensing: a mini-review //Electromagnetics. – 2008. – Т. 28. – №. 3. – С. 214-242.

[71] Anker J. N. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors //Nature materials. – 2008. – Т. 7. – №. 6. – С. 442-453.

[72] Stewart M. E. et al. Nanostructured plasmonic sensors //Chemical reviews. – 2008. – Т. 108. – №. 2. – С. 494-521.

[73] Shurcliff W. A. et al. Polarized Light: Selected Reprints. – Pub. for the American association of physics teachers by the American institute of physics, 1963.

[74] Hurwitz H., Jones R. C. A New Calculus for the Treatment of Optical SystemsII. Proof of Three General Equivalence Theorems //JOSA. – 1941. – Т. 31. – №. 7. – С. 493-499.

[75] Jones R. C. A new calculus for the treatment of optical systemsi. description and discussion of the calculus //JOSA. – 1941. – Т. 31. – №. 7. – С. 488-493.

[76] Jones R. C. A New Calculus for the Treatment of Optical SystemsIII. The Sohncke Theory of Optical Activity //JOSA. – 1941. – Т. 31. – №. 7. – С. 500-503.

[77] Jones R. C. A new calculus for the treatment of optical systems. IV //JOSA. – 1942. – Т. 32. – №. 8. – С. 486-493.

[78] Jones R. C. A new calculus for the treatment of optical systemsv. A more general formulation, and description of another calculus //JOSA. – 1947. – Т. 37. – №. 2. – С. 107-110.

[79] Jones R. C. A new calculus for the treatment of optical systemsv. A more general formulation, and description of another calculus //JOSA. – 1947. – Т. 37. – №. 2. – С. 107-110.

[80] Jones R. C. A new calculus for the treatment of optical systems. VII. Properties of the N-matrices //JOSA. – 1948. – Т. 38. – №. 8. – С. 671-685.

[81] Jones R. C. New calculus for the treatment of optical systems. VIII. Electromagnetic theory //JOSA. – 1956. – Т. 46. – №. 2. – С. 126-131.

[82]Liu Q, Cui Y, Gardner D, Li X, He S, Smalyukh II. Self-alignment of plasmonic gold nanorods in reconfigurable anisotropic fluids for tunable bulk metamaterial applications. Nano Lett. 2010;10:1347–1353.

[83]Pratibha R, Park W, Smalyukh II. Colloidal gold nanoparticle dispersions in smectic liquid crystals and thin nanoparticle-decorated smectic films. J of Appl Phys. 2010;107:063511.

[84]Blinov LM, Palto SP, Pozhidaev EP, Bobylev YP, Shoshin VM, Andreev AL, Podgornov FV, Haase W. High frequency hysteresis-free switching thin layers of

smectic-C* ferroelectric liquid crystals. Phys Rev E. 2005;71:051715.

[85]Podgornov FV, Ryzhkova AV, Haase W. Influence of gold nanorods selectro-optical and dielectric properties of ferroelectric liquid crystals. Appl. Phys Lett. 2010;97:212903.

[86]Akaike H. A new look at the statistical model identification //IEEE transactions on automatic control. – 1974. – Т. 19. – №. 6. – С. 716-723.

[87] Burnham K. P., Anderson D. R. Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach. – Springer Science & Business Media, 2003.

[88] O'Meara B. C. et al. Testing for different rates of continuous trait evolution using likelihood //Evolution. – 2006. – Т. 60. – №. 5. – С. 922-933.