

Особенности переориентации поля директора и эволюции ЯМР-спектров под действием скрещенных электрического и магнитного полей

© А.В. Захаров

Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexandre.zakharov@yahoo.ca

(Поступила в Редакцию 24 мая 2016 г.)

Предложено теоретическое описание новых режимов переориентации поля директора \hat{n} и эволюции ЯМР-спектра $I(\nu)$ нематического жидкого кристалла (ЖК), образованного молекулами дейтерированного 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила, инкапсулированного в прямоугольную ЖК-ячейку, под действием сильных скрещенных электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{V} полей, направленных под углом α друг к другу. Численные расчеты, выполненные в рамках нелинейного обобщения классической теории Эриксона–Лесли, показали, что при определенных соотношениях сил и моментов, действующих на единицу объема ЖК-фазы, в процессе переориентации \hat{n} могут возникнуть переходные периодические структуры, если соответствующая мода искажения обладает наибо́льшим откликом и таким образом подавляет все остальные моды, в том числе и однородные. Показано, что возникновение этих периодических структур ведет к уменьшению времени переориентации поля директора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-02-00041а).

1. Введение

Основным параметром, характеризующим качество жидкокристаллического (ЖК) дисплея, является время $\tau_{ON} \sim \frac{\gamma_1}{E^2}$ необходимое для переориентации поля директора \hat{n} под действием внешнего электрического поля \mathbf{E} [1]. Если это поле направлено, например, поперек ЖК-ячейки, то его величина должна превышать критическое значение [1] $E_{th} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \epsilon_a}}$. Здесь γ_1 и K_3 — коэффициенты вращательной вязкости (КВВ) и продольной упругости ЖК-материала соответственно, d — толщина ЖК-ячейки, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума и ϵ_a — диэлектрическая анизотропия ЖК-материала. Таким образом, время переориентации директора τ_{ON} прямо пропорционально величине γ_1 и обратно пропорционально квадрату величины электрического поля E . Температурная зависимость $\gamma_1(T)$ достаточно хорошо изучена для большинства нематиков [2], за исключением области температур вблизи фазового перехода нематик–смектик А (NA), T_{NA} [3,4], где $\lim_{T \rightarrow T_{NA}} \gamma_1(T) \rightarrow \infty$. Такое поведение $\gamma_1(T)$ предполагает, что и величина $\tau_{ON}(T \rightarrow T_{NA}) \rightarrow \infty$. Расходимость $\lim_{T \rightarrow T_{NA}} \tau_{ON} \rightarrow \infty$, когда значения температуры отличаются от T_{NA} на несколько десятков *mK*, была экспериментально подтверждена методами ЯМР-спектроскопии [5]. Было показано, что величина $\tau_{ON}(T \rightarrow T_{NA})$ возрастает на несколько порядков и достигает величины $\sim 140h$ для случая ЖК-фазы, образованной молекулами 4-*n*-нонил-4'-цианобифенила (9ЦБ).

В то же время, в случае $E \gg E_{th}$ в процессе переориентации поля директора \hat{n} могут возникнуть переходные периодические структуры, если соответствующая

мода искажения обладает наибо́льшим откликом и таким образом подавляет все остальные моды, в том числе и однородные [6]. При периодическом искажении ЖК-фазы появляется сдвиговая вязкость, уменьшающая общую эффективную вращательную вязкость, связанную с переориентацией поля директора. Возникающие при этом вращающиеся домены способствуют уменьшению эффективной вязкости, характеризующей скорость диссипации энергии, и тем самым создают более выгодные, по сравнению с однородным поворотом, режимы переориентации поля директора. Все это, в конечном счете, ведет к уменьшению времени переориентации поля директора τ_{ON} .

Методы ЯМР-спектроскопии позволяют измерить время переориентации поля директора в ЖК-ячейках [7]. Это достигается тем, что ЖК-образец вначале ориентируется сильным магнитным полем \mathbf{V} с соответствующим расщеплением квадрупольного спектра $\Delta\bar{\nu}_0$. Если в какой-то момент времени включить сильное поперечное электрическое поле \mathbf{E} (turn-on процесс), то это ведет к убыванию величины расщепления квадрупольного спектра $\Delta\bar{\nu}$. При этом величина $\Delta\bar{\nu}(t)/\Delta\bar{\nu}_0 = P_2(\cos\theta(t))$ связана с углом отклонения $\theta(t)$ поля директора от направления магнитного поля \mathbf{V} (см. рис. 1). Здесь $P_2(x)$ — полином Лежандра второго порядка. Таким образом, ЯМР-спектроскопия позволяет проследить эволюцию угла $\theta(t)$ от его начального значения θ_0 до конечного θ_∞ . Располагая зависимостью $\theta(t)$ (или $\Delta\bar{\nu}(t)/\Delta\bar{\nu}_0$) от времени, можно определить время τ_{ON} , необходимое для переориентации поля директора, которая характеризуется уменьшением $\Delta\bar{\nu}$ в два раза относительно $\Delta\bar{\nu}_0$.

Теоретическое описание процесса переориентации поля директора \hat{n} , описываемое углом $\theta(t)$, под действием

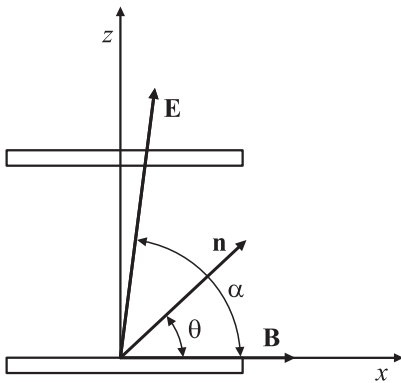


Рис. 1. Система координат, используемая при вычислениях. Орт \hat{i} направлен параллельно, а орт \hat{k} перпендикулярно к направлению вектора магнитного поля \mathbf{B} . Вектор электрического поля \mathbf{E} и вектор поля директора \hat{n} направлены под углом α и θ к направлению вектора \mathbf{B} соответственно.

скрещенных электрического и магнитного полей, будет дано в рамках нелинейного обобщения классической теории Эриксона–Лесли [8,9]. Располагая временными зависимостями угла $\theta(t)$, соответствующего режимам включения (turn-on) и выключения (turn-off) внешнего электрического поля, будут рассчитаны ЯМР-спектры и дан сравнительный анализ расчетных и экспериментальных результатов для ЯМР-спектров.

2. Основные уравнения

Рассмотрим ЖК-систему образованную молекулами дейтерированного 4-п-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ- d_2) (см. рис. 2), помещенную в длинную прямоугольную ЖК-ячейку с размерами $2L$ и $2d$ ($L \gg d$), ограниченную твердыми горизонтальными и вертикальными поверхностями. Допустим, что директор планарно и жестко ориентирован на горизонтальных и гомеотропно на вертикальных ограничивающих поверхностях.

Выберем систему координат таким образом, чтобы она отсчитывалась от центра ЖК-ячейки, и при этом ось x и орт \hat{i} совпадали с направлением директора на нижней горизонтальной поверхности ($\hat{i} \parallel \hat{n}_{z=-d}$), в то время как ось z и орт \hat{k} направлены ортогонально ($\hat{k} \perp \hat{n}_{z=-d}$), а орт $\hat{j} = \hat{k} \times \hat{i}$ (см. рис. 1). Направим сильное магнитное поле \mathbf{B} (~ 7 T) параллельно горизонтальным поверхностям. Таким образом, в начальный момент времени мы имеем дело

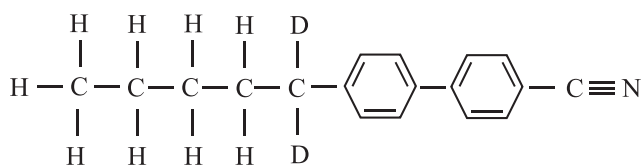


Рис. 2. 5ЦБ- d_2 -молекула.

с планарно и однородно ориентированным ЖК-образцом, образованным молекулами 5ЦБ- d_2 . Пусть этому состоянию соответствует расщепление квадрупольного ЯМР-спектра $\Delta\bar{\nu}$ [7]. Допустим, что в момент $t = 0$ было включено сильное электрическое поле $\mathbf{E} = E_x \hat{i} + E_z \hat{k} = E(z) \cos \alpha \hat{i} + E(z) \sin \alpha \hat{k}$ направленное под углом α ($\sim \frac{\pi}{2}$) к направлению магнитного поля \mathbf{B} . Возникающая вследствие этого переориентация поля директора $\hat{n} = n_x \hat{i} + n_z \hat{k} = \cos \theta(x, z, t) \hat{i} + \sin \theta(x, z, t) \hat{k}$ осуществлялась в плоскости xOz , образованной векторами \mathbf{E} и \mathbf{B} . Здесь θ — угол образованный вектором \hat{n} и ортом \hat{i} . Эта переориентация поля директора сопровождалась убыванием величины расщепления квадрупольного спектра $\Delta\bar{\nu}$. При этом величина $\Delta\bar{\nu}(t)/\Delta\bar{\nu}_0$ связана с углом $\theta(t)$ отклонения директора \hat{n} от направления магнитного поля \mathbf{B} соотношением $P_2(\cos \theta(t)) = \Delta\bar{\nu}(t)/\Delta\bar{\nu}_0$. Располагая эволюцией угла $\theta(t)$ от его начального значения θ_0 до конечного θ_∞ , мы можем рассчитать эволюцию дейтеронного ЯМР-спектра $I(\nu)$ по формуле [7]

$$I(\nu) = \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) I(\nu, \theta) \sin \theta d\theta, \quad (1)$$

где $f(\theta)$ — плотность вероятности ориентации поля директора \hat{n} , характеризующаяся углом $\theta(t)$, а функция

$$I(\nu, \theta) = \sum_{\pm} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\theta)} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_{\pm}(\theta))^2}{2\sigma^2(\theta)}\right] \quad (2)$$

выбрана в Гауссовой форме, где угловая зависимость резонансной частоты $\nu_{\pm}(\theta)$ имеет вид

$$\nu_{\pm}(\theta) = \nu_0 \pm \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} P_2(\cos \theta(t)). \quad (3)$$

Здесь ν_0 — резонансная частота Зеемана [7], в то время как ширина линии $\sigma(\theta)$ может быть записана в виде [7]

$$\sigma(\theta) = \sigma_0 + \sigma_2 P_2(\cos \theta) + \sigma_4 P_4(\cos \theta), \quad (4)$$

где P_{2L} — полином Лежандра $2L$ -порядка. В дальнейшем будем использовать нормированную плотность вероятности [10]

$$f(\theta) = \frac{\xi}{2[\xi - (\xi - 1) \cos^2 \theta]^{3/2}}, \quad (5)$$

где параметр ξ варьируется в пределах от 1, соответствующей изотропной фазе, и до $\xi \rightarrow \infty$, когда $f(\theta)$ представляет собой δ -функцию Дирака.

Таким образом, чтобы рассчитать эволюцию ЯМР-спектра $I(\nu)$ в процессе переориентации поля директора под действием скрещенных электрического и магнитного полей, прежде всего необходимо рассчитать эволюцию угла $\theta(t)$. В нашем случае эволюция угла $\theta(x, z, t)$ к его равновесному распределению $\theta_{eq}(x, z)$ может быть рассчитана с помощью уравнения баланса угловых моментов, действующих на единичный объем ЖК-фазы $\mathbf{T}_{\text{elast}} + \mathbf{T}_{\text{vis}} + \mathbf{T}_{\text{el}} + \mathbf{T}_{\text{mag}} + \mathbf{T}_{\text{flex}} = 0$ и закона

сохранения заряда $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$. Здесь $\mathbf{T}_{\text{elast}} = T_{\text{elast}} \hat{\mathbf{j}} = \frac{\delta \mathcal{W}_F}{\delta \hat{\mathbf{n}}} \times \hat{\mathbf{n}}$ — упругий, $\mathbf{T}_{\text{vis}} = T_{\text{vis}} \hat{\mathbf{j}} = \frac{\delta \mathcal{R}_{\text{vis}}}{\delta \hat{\mathbf{n}}_t} \times \hat{\mathbf{n}}$ — вязкий, $\mathbf{T}_{\text{el}} = T_{\text{el}} \hat{\mathbf{j}} = \frac{\delta \psi_{\text{el}}}{\delta \hat{\mathbf{n}}} \times \hat{\mathbf{n}}$ — электрический, $\mathbf{T}_{\text{mag}} = T_{\text{mag}} \hat{\mathbf{j}} = \frac{\delta \psi_{\text{mag}}}{\delta \hat{\mathbf{n}}} \times \hat{\mathbf{n}}$ — магнитный и $\mathbf{T}_{\text{flex}} = T_{\text{flex}} \hat{\mathbf{j}} = \frac{\delta \psi_{\text{flex}}}{\delta \hat{\mathbf{n}}} \times \hat{\mathbf{n}}$ — флексоэлектрический вклады в баланс угловых моментов, в то время как $\mathcal{W}_F = \frac{1}{2} [K_1 (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + K_3 (\hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2]$ — плотность упругой энергии приходящейся на единицу объема ЖК-фазы, $\psi_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_a (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{E})^2$ и $\psi_{\text{mag}} = -\frac{1}{2} \frac{\chi_a}{\mu_0} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{B})^2$ — плотности энергий электрического и магнитного полей, $\psi_{\text{flex}} = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$ — плотность энергии, создаваемая флексоэлектрическими силами, и $\mathcal{R}_{\text{vis}} = \gamma_1 \hat{\mathbf{n}}_t = \gamma_1 (n_{x,t}^2 + n_{z,t}^2)$ — вязкий вклад в полную функцию Рэлея \mathcal{R} . Здесь $\hat{\mathbf{n}}_t = \frac{d\hat{\mathbf{n}}}{dt}$ — материальная производная вектора $\hat{\mathbf{n}}$, K_1 и K_3 — коэффициенты упругости Франка, соответствующие поперечному и продольному изгибам, \mathbf{D} — вектор электрической индукции, а вектор поляризации \mathbf{P} равен $e_1 \hat{\mathbf{n}} (\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}) + e_3 (\nabla \times \hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{n}})$, где e_1 и e_3 — флексоэлектрические коэффициенты ЖК-системы, χ_a — магнитная анизотропия ЖК-системы, и μ_0 — магнитная постоянная.

Следует отметить, что в процессе переориентации $\hat{\mathbf{n}}$ под действием сильных скрещенных электрического и магнитного полей в ЖК-ячейке возникает течение ЖК-материала, оказывающее незначительное влияние на эволюцию угла $\theta(x, z, t)$ к его равновесному распределению, которым мы в дальнейшем пренебрегаем [11].

Для случая двумерной ЖК-системы безразмерное уравнение баланса моментов, действующих на единицу объема ЖК-фазы, может быть записано в виде [11]

$$\theta_{,\tau} = \delta_1 [\Delta_1 \theta_{,xx} + \Delta_2 \theta_{,zz} + \Delta_3 (-2\theta_{,xz} + \theta_{,x}^2 - \theta_{,z}^2) + \Delta_4 \theta_{,x} \theta_{,z}] + \frac{1}{2} [f^2(\theta) \sin 2(\alpha - \theta) - \delta_2 \sin 2\theta] - \delta_3 f_{,z}(\theta) \sin 2\theta \sin \alpha, \quad (6)$$

где

$$\Delta_1 = \sin^2 \theta + K_{31} \cos^2 \theta, \quad \Delta_2 = \cos^2 \theta + K_{31} \sin^2 \theta,$$

$$\Delta_3 = \frac{(1 - K_{31})}{2} \sin 2\theta, \quad \Delta_4 = (K_{31} - 1) \cos 2\theta,$$

$$f(\theta) = \frac{C - \delta_3 \sin 2\theta \theta_{,z}}{\epsilon_{\perp} / \epsilon_a + \sin^2 \theta},$$

$$C = \left[\int_{-1}^{+1} (\epsilon_{\perp} / \epsilon_a + \sin^2 \theta)^{-1} dz \right]^{-1}$$

— функции системы, в то время как

$$\delta_1 = \frac{4K_1}{\epsilon_0 \epsilon_a U^2}, \quad \delta_2 = \frac{4\chi_a B^2 d^2}{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_a U^2}, \quad \delta_3 = \frac{e_1 + e_3}{\epsilon_0 \epsilon_a U} \quad \text{и} \quad K_{31} = \frac{K_3}{K_1}$$

— четыре параметра ЖК-системы. Здесь и далее $\bar{x} = x/d$, $\bar{z} = z/d$ и $\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_a}{\gamma_1^2} \left(\frac{U}{2d} \right)^2$ — безразмерные пространственные переменные и безразмерное время соответственно, причем в дальнейшем верхняя черта над пространственными переменными будет опущена.

В свою очередь, последнее уравнение (6) должно быть дополнено уравнением сохранения заряда $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, где $\mathbf{D}(z)$ — поле вектора электрической индукции, имеющее в нашем случае только z -компоненту, связанную с электрическим полем соотношением [6,11]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_a} + \sin^2 \theta \right) \bar{E}(z) + \delta_3 \theta_{,z} \sin 2\theta \right] = 0, \quad \int_{-1}^1 \bar{E}(z) dz = 1, \quad (7)$$

где функция $\bar{E}(z) = \frac{2dE(z)}{U}$ описывает безразмерное электрическое поле, а $U = 2dE$ — величина напряжения, приложенного поперек ЖК-ячейки. Уравнение баланса моментов, записанное на границах ЖК-ячейки, дает нам граничные условия для угла θ . Допустим, что директор планарно и жестко ориентирован на горизонтальных, и гомеотропно на вертикальных ограничивающих поверхностях. В этом случае граничные условия для угла θ принимают вид

$$\theta_{-10 < x < 10, z = \pm 1} = \theta_{x = \pm 10, -1 < z < 1} = 0. \quad (8)$$

Для того, чтобы наблюдать формирование пространственно периодической структуры в ЖК-ячейке под действием скрещенных магнитного и электрического полей, мы рассмотрим начальное условие для угла θ в виде [11,12]

$$\theta(x, z, 0) = \theta_0 \cos(q_z z) \cos(q_x x), \quad (9)$$

где θ_0 — амплитуда, а q_x и q_z — волновые числа соответствующей Фурье моды, которые имеют вид [6]

$$q_x = \frac{\pi}{20} (2k + 1), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \\ q_z = \frac{\pi}{20} (2l + 1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

В свою очередь безразмерные волновые числа q_x и q_z определяются из условия минимума полной энергии $W = W_{\text{elast}} + W_{\text{el}}$, где

$$\frac{2}{\delta_1} W_{\text{elast}} = \int dx \int dz \left[((\theta_{eq})_{,x}^2 + (\theta_{eq})_{,z}^2) \times (\sin^2 \theta_{eq} + K_{31} \cos^2 \theta_{eq}) \right] + \int dx \int dz (K_{31} - 1) \sin 2\theta_{eq} (\theta_{eq})_{,x} (\theta_{eq})_{,z} \quad (11)$$

есть вклад упругих сил, а

$$W_{\text{el}} = - \int dx \int dz [E(\theta_{eq}) \cos^2(\theta_{eq} - \alpha) + \delta_3 \cos^2 \theta] \quad (12)$$

есть вклад электромагнитных сил в общую энергию W соответственно. Таким образом, система уравнений (6)–(7), дополненная граничными (8) и начальными (9) условиями, образует самосогласованную систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных

производных, описывающих эволюцию поля директора \hat{n} к его равновесному распределению по всему объему микрометровой ЖК-ячейки под действием сильного электрического поля \mathbf{E} , направленного под углом α к магнитному полю \mathbf{B} . В случае формирования пространственно периодической структуры, значения волновых чисел q_x и q_z определяются из условия минимальности полной энергии.

3. Эволюция поля директора и ЯМР-спектров под действием скрещенных электрического и магнитного полей

Процесс переориентации поля директора и эволюции ЯМР-спектров в ЖК-фазе, образованной молекулами дейтерированного цианобифенила 5ЦБ- d_2 (см. рис. 2), был исследован для случая ЖК-ячейки толщиной $2d = 194.7 \mu\text{m}$ ($L/d = 10$), при температуре 300 К и плотности 10^3 kg/m^3 . Здесь $2L$ — длина ЖК-ячейки, а значения коэффициентов упругости K_1 и K_3 равны 9.5 pN и 13.8 pN [13] соответственно, в то время как значение диэлектрической анизотропии ϵ_a равно 11.5 [14], а $\gamma_1 = 0.135 \text{ Pas}$ [2]. Величины напряжения U , приложенного поперек ЖК-ячейки и магнитного поля \mathbf{B} были выбраны равными $U = 200 \text{ V}$ и $B = 7.08 \text{ T}$, что соответствует значениям этих величин используемых в ЯМР-спектроскопических измерениях [7,12]. Значение магнитной анизотропии χ_a равно 1.17×10^{-6} , в то время как значения флексоэлектрических коэффициентов e_1 и e_3 были выбраны равными -11.6 pC/m и -4.3 pC/m [15] соответственно. Таким образом, δ -параметры, перечисленные выше, принимают следующие значения: $\delta_1 = 8.6 \cdot 10^{-6}$, $\delta_2 = 0.424$, $\delta_3 = -9 \cdot 10^{-4}$, в то время как параметр K_{31} равен 1.17. Следует отметить, что величина порогового напряжения в нашем случае равна $E_{th} \sim 1.05 \cdot 10^4 \text{ V/m}$, так что $E \sim 100E_{th}$.

Когда сильное электрическое поле \mathbf{E} ($E \sim 100E_{th}$, $\sim 1 \text{ V}/\mu\text{m}$), включенное в момент времени $\tau = 0$, направлено под углом $\alpha \sim \frac{\pi}{2}$ к направлению магнитного поля \mathbf{B} ($\sim 7.08 \text{ T}$), то планарно и однородно ориентированный нематический образец, образованный дейтерированными молекулами 5ЦБ- d_2 , стремится переориентироваться в направлении вектора \mathbf{E} . На рис. 3 и 4 представлены результаты расчета эволюции угла $\theta(x, z = 0, \tau)$ к его равновесному распределению $\theta_{eq}(x, z = 0)$ вдоль оси $x \in [-10, 10]$, в режиме turn-on, которое достигается спустя τ_R единиц безразмерного времени, после включения электрического поля $E \sim 100E_{th}$. При этом система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных (6)–(7) совместно с граничным (8) и начальным (9) условиями была решена методом релаксаций [16], а критерий сходимости итерационной процедуры был выбран равным $\epsilon = |(\theta_{(m+1)} - \theta_{(m)}) / \theta_{(m)}| \sim 10^{-4}$, и итерационная процедура продолжалась до достижения заданной

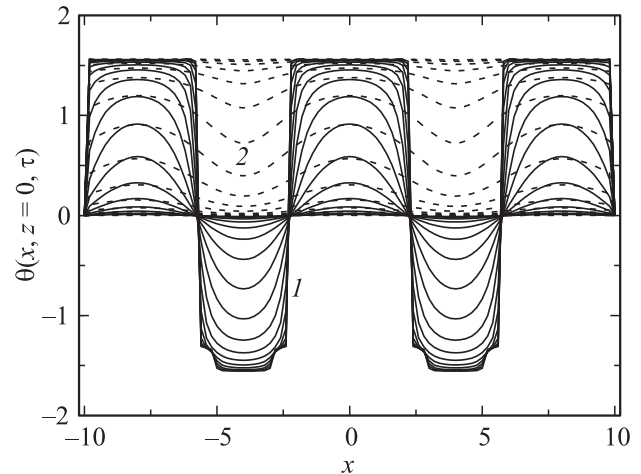


Рис. 3. Эволюция распределения угла $\theta(x, z = 0, \tau)$ вдоль оси $x \in [-10, 10]$ к его равновесному распределению $\theta_{eq}(x, z = 0) = \theta_{eq}(x, z = 0, \tau = \tau_{ON}^{(1)} = 20)$, при $\alpha = 1.57$ и двух значениях амплитуды $\theta_0 = 0.01$ (сплошные кривые) и 0.001 (штриховые кривые) соответственно.

точности. Так, на рис. 3 представлены результаты расчета эволюции угла $\theta(x, z = 0, \tau)$ к его равновесному распределению $\theta_{eq}(x, z = 0)$ вдоль оси $x \in [-10, 10]$, в режиме turn-on, в течение $\tau_R = 20$ единиц безразмерного времени, отсчитанного с момента включения электрического поля $E \sim 100E_{th}$. Вначале значение угла α было выбрано равным 1.57 ($\sim 89.96^\circ$), при двух значениях амплитуды $\theta_0 = 0.01$ ($\sim 1.1^\circ$) и 0.001 ($\sim 0.1^\circ$). Основным результатом этих расчетов заключается в том, что при фиксированном значении угла $\alpha = 1.57$ существует пороговое значение амплитуды θ_0^{th} , выше которого в процессе переориентации поля директора \hat{n} возникают переходные периодические структуры, формирующиеся как вдоль оси x , так и вдоль оси z . Так, на рис. 3 (сплошные кривые), при $\theta_0 = 0.01$ и $z = 0$, показано формирование периодической структуры вдоль оси $x \in [-10, 10]$, которая характеризуется узлами в точках $x = \pm 2.33, \pm 5.83$ и ± 9.83 и равновесное распределение $\theta_{eq}^{(1)}(x, z = 0)$ достигается спустя $\tau_{ON} \sim 20$ единиц безразмерного времени ($\sim 25.4 \mu\text{m}$). В то же время при значении амплитуды $\theta_0 = 0.001$, т.е. в десять раз меньше, чем в первом случае, периодическая структура в процессе переориентации поля директора не возникает. В этом случае процесс переориентации \hat{n} реализуется в форме монодомена, с осциллирующим профилем $\theta(x, z = 0, \tau)$ (см. рис. 3, штриховые кривые) направленным в положительном направлении и заканчивающимся равновесным распределением $\theta_{eq}^{(2)}(x, z = 0)$, которое достигалось спустя $\tau_{ON} \sim 25$ единиц безразмерного времени ($\sim 31.75 \mu\text{m}$). Физически это означает, что в первом случае с $\alpha = 1.57$ и $\theta_0 = 0.01$ величины электрического поля $E \sim 100E_{th}$ достаточно для формирования переходной периодической структуры, которая создает более выгодный и более быстрый по сравнению с однородным поворотом режим переориентации поля

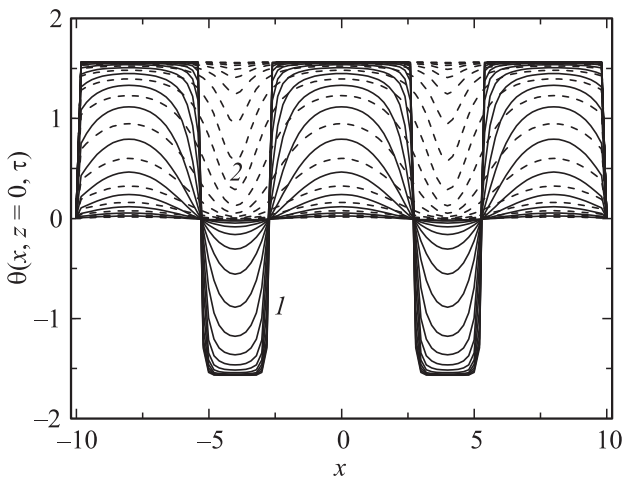


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но при $\alpha = 1.565$ и двух значениях амплитуды $\theta_0 = 0.02$ (сплошные кривые) и 0.01 (штриховые кривые) соответственно.

директора. По мере уменьшения величины угла α , с 1.57 ($\sim 89.96^\circ$) до 1.565 ($\sim 88.81^\circ$), формирование периодической структуры вдоль оси $x \in [-10, 10]$ возможно лишь при значениях амплитуды $\theta_0 \geq 0.02$ ($\sim 1.2^\circ$). На рис. 4 (сплошные кривые), при $\theta_0 = 0.02$ и $z = 0$, показано формирование периодической структуры вдоль оси $x \in [-10, 10]$, которая характеризуется узлами в точках $x = \pm 2.6, \pm 5.3$ и ± 9.93 , и равновесное распределение $\theta_{eq}^{(3)}(x, z = 0)$ достигалось спустя $\tau_{ON} \sim 20$ единиц безразмерного времени ($\sim 25.4 \mu\text{m}$). В то же время при значении амплитуды $\theta_0 = 0.01$ периодическая структура в процессе эволюции угла $\theta(x, z = 0, \tau)$ не возникает. В этом случае процесс переориентации поля директора \hat{n} реализуется в форме монодомена, с осциллирующим профилем $\theta(x, z = 0, \tau)$ (см. рис. 4, штриховые кривые) направленным в положительном направлении и заканчивающимся равновесным распределением $\theta_{eq}^{(2)}(x, z = 0)$, которое достигалось спустя $\tau_{ON} \sim 21$ единиц безразмерного времени ($\sim 26.7 \mu\text{m}$). Таким образом установлено, что по мере уменьшения величины угла α с 1.57 до 1.565 пороговое значение амплитуды θ_0^h возрастает в 2 раза, до величины 0.02 , а значения волновых чисел q_x и q_z , при которых минимизируется полная энергия W , равны 0.785 и 32.95 соответственно.

Предположим далее, что в момент времени $\tau = \tau_{ON}$ электрическое поле будет выключено, т.е. $E = 0$ (turn-off процесс). В этом случае поле директора $\hat{n}(x, z, \tau)$ под действием магнитных, вязких, упругих и поверхностных сил и моментов, действующих на единицу объема ЖК-фазы, начинает переориентироваться из состояния, характеризующегося углом $\theta_{eq}(x, z)$, в состояние, характеризующееся планарной ориентацией ЖК-ячейки. При этом угол $\theta(x, z, \tau)$ должен стремиться к нулю. На рис. 5 представлены результаты расчета эволюции угла $\theta(x, z = 0, \tau)$ вдоль оси $x \in [-10, 10]$ в течение $\tau = 20$ единиц безразмерного времени, отсчитанного с момента выключения электрического поля. Была прослежена

эволюция угла $\theta(\tau)$ от его начального распределения $\theta_{eq}^{(1)}(x, z = 0)$ до конечного $\theta_{eq} = 0$. Результат расчетов указывает на то, что быстрее релаксируют области, удаленные от положений узлов периодической структуры, т.е. $x = \pm 2.6, \pm 5.3$ и ± 9.93 . Безразмерное время релаксации τ_{OFF} поля директора к планарно ориентированному распределению по всему объему ЖК-ячейки равно 24 единицам безразмерного времени, или $\sim 31.2 \text{ ms}$.

Располагая зависимостью угла $\theta(x, z, \tau)$ от времени τ и используя уравнения (1)–(5), можно рассчитать эволюцию дейтеронного ЯМР-спектра $I(\nu)$ в зависимости от частоты ν . На рис. 6 представлены результаты расчета

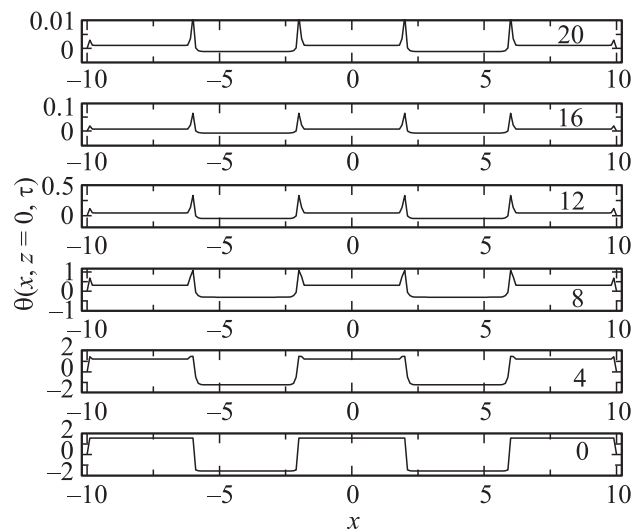


Рис. 5. Эволюция распределения угла $\theta(x, z = 0, \tau)$ вдоль оси $x \in [-10, 10]$ для случая $E = 0$. Представлены состояния, соответствующие временам $\tau = 0, 4, 8, 12, 16$ и 20 .

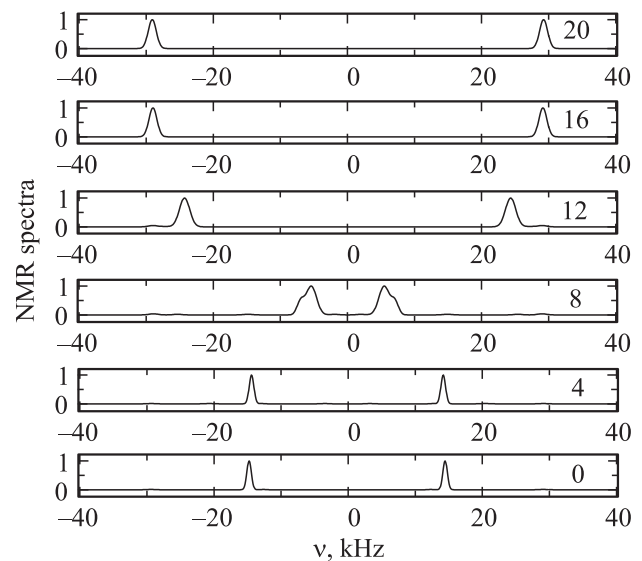


Рис. 6. Эволюция дейтеронного ЯМР-спектра $I(\nu)$ для turn-off процесса при температуре 300 K , рассчитанная с помощью уравнения (1).

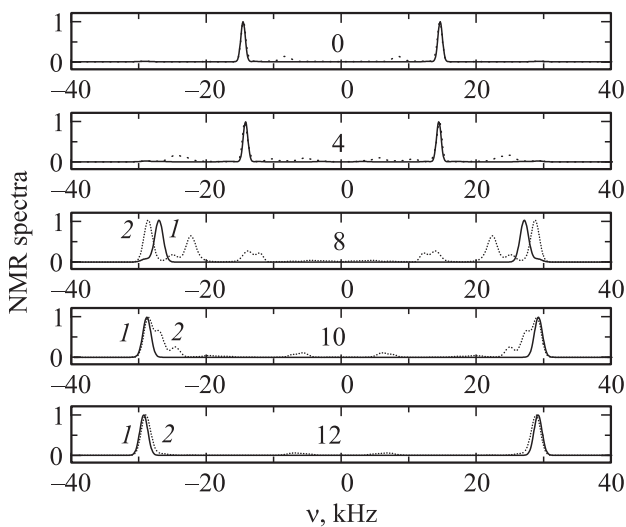


Рис. 7. Эволюция дейтеронного ЯМР-спектра $I(\nu)$ для turn-off процесса, полученная численными методами (сплошные кривые) и методами ЯМР-спектроскопии (штриховые кривые), для первых 12 единиц безразмерного времени, отсчитанного с момента выключения электрического поля.

функции $I(\nu)$, соответствующие ЖК-фазе образованной молекулами 5ЦБ- d_2 , при температуре 300 К, в процессе переориентации поля директора из положения, совпадающего с направлением электрического поля \mathbf{E} ($U = 200$ В), в положение, совпадающее с направлением магнитного поля \mathbf{B} ($B = 7.08$ Т). Представлены состояния, соответствующие безразмерным временам $\tau = 0$ ($\tau = \tau_{ON}^{(1)}$), 4, 8, 12, 16 и 20 после выключения электрического поля в момент времени $\tau = \tau_{ON}^{(1)}$. Значения параметров σ_{2L} ($L = 0, 1, 2$), используемых при расчете ширины линии $\sigma(\theta)$, соответствовали значениям этих параметров, используемых в ЯМР-экспериментах [7], и были выбраны равными $\sigma_0 = 1.14$, $\sigma_2 = 0.523$ и $\sigma_4 = -0.373$ kHz, в то время как значение безразмерного параметра ξ было выбрано равным 10^4 . Пределы изменения частоты $\nu \in [-40 \text{ kHz}, 40 \text{ kHz}]$ также соответствовали экспериментальным значениям [7]. Результат, представленный на рис. 6, свидетельствует о том, что выключение электрического поля ($E = 0$) приводит к уширению величины квадрупольного ЯМР-спектра $\Delta\bar{\nu}$ в 2 раза относительно $\Delta\bar{\nu}_0$ за время $\tau \sim 24$ (~ 31.2 ms). На рис. 7 представлены результаты сравнения эволюции дейтеронного ЯМР-спектра $I(\nu)$ (сплошные кривые), полученного численными методами с результатами, полученными с помощью ЯМР-спектроскопии (штриховые кривые), выполненные для случая 5ЦБ- d_2 и вышеописанных термодинамических условий. Эти результаты соответствуют первым 12 единицам безразмерного времени, отсчитанного с момента выключения электрического поля. Наблюдаемая тенденция к уширению величины расщепления квадрупольного спектра $\Delta\bar{\nu}$ в два раза относительно $\Delta\bar{\nu}_0$, свидетельствует о том, что поле директора переориентируется в положение, совпадающее с направлением магнитного поля \mathbf{B} .

4. Заключение

В предлагаемой работе представлено исследование процесса переориентации поля директора $\hat{\mathbf{n}}$ и эволюции ЯМР-спектра $I(\nu)$ нематического жидкого кристалла (ЖК), образованного молекулами дейтерированного 4-п-пентил-4'-цианобифенила, инкапсулированного в прямоугольную ЖК-ячейку, под действием сильных скрещенных электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{B} полей, направленных под углом α друг к другу. Численные расчеты, выполненные в рамках нелинейного обобщения классической теории Эриксона–Лесли, показали, что при определенных соотношениях сил и моментов, действующих на единицу объема ЖК-фазы, в процессе переориентации $\hat{\mathbf{n}}$ могут возникнуть переходные периодические структуры, если соответствующая мода искажения обладает наибо́льшим откликом и таким образом подавляет все остальные моды, в том числе и однородные. Показано, что возникновение этих периодических структур ведет к уменьшению времени переориентации поля директора. Так же изучена эволюция дейтеронного ЯМР-спектра $I(\nu)$, соответствующая процессу переориентации $\hat{\mathbf{n}}$ из состояния, направленного вдоль электрического поля \mathbf{E} , в состояние, направленное вдоль магнитного поля \mathbf{B} (turn-off процесс). Это достигалось тем, что ЖК-образец, вначале сориентированный под действием сильных скрещенных электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{B} полей, направленных под углом α ($\sim \frac{\pi}{2}$) друг к другу, с соответствующим расщеплением квадрупольного спектра $\Delta\bar{\nu}_0$ в какой-то момент времени $\tau = \tau_{ON}$, когда выключалось сильное поперечное электрическое поле \mathbf{E} (turn-on процесс), начинает переориентироваться в направлении вектора \mathbf{B} . Эта переориентация ведет к уширению величины расщепления квадрупольного спектра $\Delta\bar{\nu}$ в 2 раза относительно $\Delta\bar{\nu}_0$. Сравнительный анализ поведения расчетных и экспериментальных результатов для ЯМР-спектров показал, что предложенная теоретическая модель, описывающая процесс переориентации $\hat{\mathbf{n}}$ и допускающая формирование переходных периодических структур, проливает свет на неизученные аспекты динамики поля директора в микроскопических ЖК-ячейках под действием скрещенных электрического и магнитного полей.

Список литературы

- [1] P.G. de Gennes, J. Prost. The physics of liquid crystals. Oxford Univ. Press., Oxford (1995). 400 p.
- [2] A.G. Chmielewski. Mol. Phys. Liq. Phys. **132**, 319 (1986).
- [3] R.F. Bruinsma, C.R. Safinya. Phys. Rev. A **43**, 5377 (1991).
- [4] A.V. Zakharov, A.A. Vakulenko, J. Thoen. J. Chem. Phys. **118**, 425 (2003).
- [5] D. Kamada, K. Okumoto, A. Sugimura, G.R. Luckhurst, B.A. Timimi, H. Zimmermann. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **441**, 131 (2005).

- [6] A.V. Zakharov, A.A. Vakulenko. *J. Chem. Phys.* **139**, 244904 (2013).
- [7] A. Sugimura, G.R. Luckhurst. *Prog. Nucl. Mag. Res. Spectr.* **94–95**, 37 (2016).
- [8] J.L. Ericksen. *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231 (1960).
- [9] F.M. Leslie. *Arch. Ration. Mech. Anal.* **28**, 265 (1968).
- [10] S.M. Fan, G.R. Luckhurst, S.J. Picken. *J. Chem. Phys.* **101**, 3255 (1994).
- [11] А.В. Захаров, А.А. Вакуленко, С.В. Пасечник. *ФТТ* **58**, 1851 (2016).
- [12] A. Sugimura, A.V. Zakharov. *Phys. Rev. E* **84**, 021703 (2011).
- [13] A.V. Zakharov, A. Maliniak. *Eur. Phys. J. E* **4**, 85 (2001).
- [14] A.V. Zakharov, A. Maliniak. *Eur. Phys. J. E* **4**, 321 (2001).
- [15] А.В. Захаров, А.А. Вакуленко. *Кристаллография* **48**, 738 (2003).
- [16] И.С. Березин, Н.Р. Жидков. *Методы вычислений*. Физматгиз, М. (1964). 464 с.