Эхо-отклик в сегнетоэлектрических жидких кристаллах

© В.А. Попов, А.Р. Кессель

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 6 ноября 1997 г.)

Для изучения кинетики и динамики сегнетоэлектрических жидких кристаллов предлагается использовать эхо-отклики на импульсное воздействие электрического СВЧ-поля. Для сегнетоэлектрических жидких кристаллов с однородно ориентированными молекулами рассчитаны сигналы эха на два импульса и показано, что они имеют величину, вполне доступную для измерения.

Использование переходных процессов типа свободной индукции и спинового эха уже давно стало главным методом изучения кинетических параметров различных веществ [1–4]. В настоящей работе показывается, что долговременная фазовая память и связанные с ней сигналы эха могут существовать в некоторых типах молекулярного движения в жидких кристаллах (ЖК), кинетика которых до сих пор не изучалась подобными методами.

Для существований эхо-явлений в веществе требуются наличие нелинейных взаимодействий, совпадение частот колебаний некоторых степеней свободы с частотами внешнего возбуждения и большие времена релаксации этих степеней свободы. В ЖК нелинейные взаимодействия всегда сильны; свидетельство этого — ярко выраженные фазовые переходы. Другие требования также могут быть удовлетворены. Например, в смектических ЖК типа C* (в дальнейшем просто Sm-C*) затухание вращения по конусу длинной оси молекулы происходит на временах порядка 10^{-2} s [5] (для сравнения в сегнетоэлектрических кристаллах, где эхо-сигналы уверенно наблюдаются, времена релаксации соответствующих степеней свободы составляют порядка 10^{-5} s). Именно указанные вращения молекул в Sm-C* можно использовать для формирования эхо-процессов.

Существует несколько различных схем возбуждения эхо-откликов. В ЖК возбуждение можно осуществить по схеме, применявшейся в сегнетоэлектрических кристаллах [4]. Она состоит в приложении к образцу двух СВЧ-импульсов электрического поля частоты ω и 2ω и длительности t_1 и t_2, разделенных интервалом $\tau \gg t_1$, t_2. При этом первый импульс действует на границу образца, а второй (пространственно однородный) — на весь образец в целом.

Будем считать, что смектические слои лежат в плоскости xy и что первый импульс действует на границе $z = 0$ таким образом, что вектор его напряженности лежит в плоскости слоя и вызывает только малые отклонения осей молекул от равновесия. Эти колебания распространяются в глубь образца. Второй импульс обращает волновой вектор этих колебаний, которые достигают границы $z = 0$ и порождают когерентные колебания дипольных электрических моментов молекул, что фиксируется как эхо-отклик.

Свободная энергия F Sm-C* зависит от вектора поляризации $(P_x, P_y, 0)$, полярного θ и азимутального φ углов директора. После минимизации по вектору $\mathbf{P}$ [5], который в этом случае равен

$$P_x = \chi(E_x + \theta \sin\varphi(\zeta - \mu\varphi')),$$

$$P_y = \chi(E_y + \theta \sin\varphi(\zeta - \mu\varphi')), \qquad (1)$$

плотность свободной энергии приобретает вид

$$F = \frac{a}{2}\theta^2 + \frac{b}{4}\theta^4 + \frac{g}{2}(\theta')^2 + \frac{K}{2}\theta^2\left(\varphi' - \frac{\lambda}{K}\right)^2 - \frac{\chi}{2}\mathbf{E}^2 - \chi(\zeta - \mu\varphi')\theta(E_x \sin\varphi - E_y\cos\varphi), \qquad (2)$$

где $a = \alpha(T - T_c)$, $b > 0$, θ — угол наклона длинной оси молекулы к оси z, φ — угол между вектором поляризации $\mathbf{P}$ и осью y, $\mathbf{E}$ — внешнее электрическое поле, K, g — переопределенные модули упругости, ζ, μ — пьезомодули, λ — переопределенная киральность, χ — диэлектрическая восприимчивость, штрихом обозначена производная по z.

Сегнетоэлектрическая фаза (в отсутствие внешнего поля) характеризуется конечным отклонением директора на угол $\theta_0 = (-a/b)^{1/2}$ от оси z и геликоидальным закручиванием поляризации вокруг этой же оси. Однородная ориентация директора при этом возможна лишь в случае, когда параметр $\lambda = 0$. При $\lambda \neq 0$ она возникает только при наличии постоянного электрического поля E_0, большего критического значения E_c [5].

Как известно, при постоянной температуре плотность свободной энергии F играет роль потенциальной энергии. Кинетическая энергия единицы объема после перехода к континуальному пределу [6] имеет вид

$$T = \frac{In}{2}\left(\dot\varphi^2\theta^2 + \dot\theta^2\right), \qquad (3)$$

где I — момент инерции, а n — концентрация молекул. Уравнения движения получаются из соответствующей функции Лагранжа

$$In\ddot\theta = g\theta'' + In\dot\varphi^2\theta - a\theta - b\theta^3 - K\theta(\varphi')^2 - 2\lambda\theta\varphi' + \chi(\zeta - \mu\varphi')(E_x\sin\varphi - E_y\cos\varphi),$$

$$In\theta^2\ddot{\varphi} = -2In\theta\dot{\theta}\dot{\varphi} + K\left(\theta^2\varphi'\right)' + \lambda\left(\theta^2\right)' + \chi\zeta\theta\left(E_x\cos\varphi + E_y\sin\varphi\right) + \chi\mu\theta'\left(E_x\sin\varphi - E_y\cos\varphi\right). \quad (4)$$

Рассмотрим случай $\lambda = 0$, $E_0 = 0$. В предположении, что в пределах граничного смектического слоя возбуждающее поле однородно, найдем решение уравнений (4)

$$\varphi(0,t) = -\frac{\chi\zeta}{In\theta_0\omega^2}E_{1x}(t),$$

$$\theta(0,t) = \theta_0 + \frac{\chi\zeta}{In\omega^2 + 2a}E_{1y}(t), \quad (5)$$

которое будет служить граничным условием для распространения возмущения внутрь ЖК (где E_{1x} обозначает x-компоненту электрического поля для первого импульса).

Процесс возбуждения колебаний в системе является существенно нестационарным, поэтому кроме гармонических колебаний необходимо учитывать медленные изменения амплитуды [7]. Если пренебречь несущественными эффектами искажения формы волнового пакета, решение уравнений (4) записывается в виде

$$\varphi(z,t) = -\frac{\chi\zeta}{In\theta_0\omega^2}E_{1x}\Phi(z + v_\varphi t) \times \exp\left\{i(\omega t + k_\varphi z)\right\} + \text{c.c.}, \quad (6)$$

$$\theta(z,t) = \theta_0 + \frac{\chi\zeta}{In\omega^2 + 2a}E_{1y}\Phi(z + v_\theta t) \times \exp\left\{i(\omega t + k_\theta t)\right\} + \text{c.c.}, \quad (7)$$

где $\Phi(t)$ — огибающая возбуждающего импульса, ω, k_φ и k_θ связаны дисперсионными соотношениями

$$In\omega^2 = Kk_\varphi^2, \qquad In\omega^2 = gk_\theta^2 - 2a, \quad (8)$$

а v_φ и v_θ — соответствующие групповые скорости. Колебания полярного и азимутального углов в общем случае не связаны и соответствующие волновые пакеты распространяются с разными групповыми скоростями. Кроме того, колебания полярного угла затухают значительно быстрее. Таким образом, вообще говоря, к моменту включения второго импульса могут сложиться разные ситуации. Например, при $\tau_\varphi \gg \tau \gg \tau_\theta$, где τ_φ, τ_θ — времена затухания азимутальных и полярных колебаний, вторые к моменту τ исчезнут. Взаимодействие же второго (однородного) импульса на частоте 2ω с колебаниями $\varphi \propto \exp\left\{i(\omega t + k_\varphi z)\right\}$ порождает "противофазные" колебания $\propto \exp\left\{\omega t - k_\varphi z\right\}$, которые возникают в решениях уравнений (4) благодаря существованию в них нелинейных слагаемых [8]. Рост огибающей этих колебаний прекращается с окончанием действия второго импульса, после чего сформированный волновой пакет начинает двигаться в обратном направлении. В решении уравнений (4) этому соответствует слагаемое

$$\varphi_{\text{inv}}(z,t) = \left(\frac{\chi\zeta}{In\theta_0\omega^2}\right)^2 \frac{a}{a + 2In\omega^2}\, t_i\, E_{1x}E_{2y}\Psi\left(z - v_\varphi[t - 2\tau]\right) \times \exp\left(i[\omega(t - 2r) - k_\varphi z]\right) + \text{c.c.}, \quad (9)$$

где $t_i = t_1$, если $t_1 > t_2/2$, и $t_i = t_2$ в обратном случае. Огибающая $\Psi(x)$ имеет максимум при $x = 0$, откуда следует, что волновой пакет достигнет границы $z = 0$ к моменту времени $t = 2\tau$; в это время здесь должен наблюдаться отклик когерентного электрического излучения. Его амплитуда в силу (2) имеет вид

$$E_x^{\text{echo}} = \left(\frac{\chi}{In\omega^2\theta_0}\right)^2 \frac{a}{a + 2In\omega^2}\,\zeta^3 t_i E_{1x}E_{2y}, \quad (10)$$

$$E_y^{\text{echo}} = \left(\frac{\chi\zeta}{In\omega^2}\right)^2 \frac{\mu k_\varphi}{\theta_0}\,\frac{a}{2a + In\omega^2}\, t_i E_{1x}E_{2y}. \quad (11)$$

В другом случае, когда времена релаксации удовлетворяют неравенству τ_φ, $\tau_\theta \gg \tau$, возможны два существенно различных сценария эволюции системы: $k_\varphi \neq k_\theta$ и $k_\varphi = k_\theta$. В первом волновые пакеты полярных и азимутальных колебаний к моменту включения второго импульса оказываются локализованными в различных точках образца. Однако обращенные колебания от обоих приходят на границу $z = 0$ к моменту времени 2τ. Вследствие этого компонента E_y^{echo} в (11) будет иметь вид

$$E_y^{\text{echo}} = \frac{\chi^2\zeta^2}{In\omega^2\theta_0}\,\frac{a}{2a + In\omega^2} \times \left[\left(\frac{\mu k_\varphi E_{1x}}{In\omega^2}\right)^2 + \left(\frac{3\zeta\omega^2 E_{1y}}{In\omega^2 + 2a}\right)^2\right]^{1/2} t_i E_{2y}. \quad (12)$$

В случае $k_\varphi = k_\theta$ также возможны две ситуации. Первая — когда волновые пакеты распространяются с (почти) одинаковыми групповыми скоростями. Это имеет место вблизи точки фазового перехода и при $g \approx K$. Амплитуда эхо-сигнала тогда имеет форму

$$E_x^{\text{echo}} = \frac{\chi^2\zeta^2\theta_0}{4}\left[\left(\frac{\mu k}{\zeta}\,\frac{E_{1y}}{In\omega^2 + 2a}\right)^2 + \left(\frac{a}{2In\omega^2}\,\frac{E_{1x}}{2In\omega^2 + a}\right)^2\right]^{1/2} t_i E_{2y}, \quad (13)$$

$$E_y^{\text{echo}} = \frac{\chi^2\zeta^2}{4\theta_0}\left[\left(\frac{\mu k}{In\omega^2}\left(1 + \frac{a\theta_0^2/2}{2In\omega^2 + a}\right)E_{1x}\right)^2 + \left(\left(\frac{3a\zeta/\theta_0}{2In\omega^2 + a} + \frac{\mu k^2\theta_0^2}{\zeta}\right) \times \frac{E_{1y}}{In\omega^2 + 2a}\right)^2\right]^{1/2} t_i E_{2y}. \quad (14)$$

Если же $g \neq K$, то ситуация оказывается подобной случаю, когда волновые векторы различны, в том смысле, что волновые пакеты будут находиться в разных точках образца. Однако, поскольку волновые векторы равны, взаимодействие со вторым импульсом, например, полярных колебаний инициирует азимутальные колебания, которые распространяются с другой групповой скоростью. Таким образом, первый эхо-отклик будет наблюдаться в момент времени $2\tau_1 = 2\tau(1 + a/(I n\omega^2))$ (здесь учтено, что $t_1, t_2 \ll \tau$ и $a < 0$ в сегнетоэлектрической фазе), второй — в момент времени 2τ, а третий — в момент времени $2\tau_2 = 2\tau(1 - (ga)/(kIn\omega^2))$. Амплитуды этих сигналов будут иметь вид

$$E_x^{\text{echo}}(2\tau_1) = \frac{\chi^2\zeta^2\mu k\theta_0/4}{In\omega^2 + 2a}\, t_i\, E_{1y}E_{2y}, \tag{15}$$

$$E_y^{\text{echo}}(2\tau_1) = \frac{\chi^2\zeta\mu^2 k^2\theta_0/4}{In\omega^2 + 2a}\, t_i\, E_{1y}E_{2y}, \tag{16}$$

$$E_x^{\text{echo}}(2\tau) = \frac{\chi^2\zeta^3 a\theta_0}{8In\omega^2(2In\omega^2 + a)}\, t_i\, E_{1x}E_{2y}, \tag{17}$$

$$E_y^{\text{echo}}(2\tau) = \frac{\chi^2\zeta^2 a}{4\theta_0(2In\omega^2 + a)}\left[\left(\frac{3\zeta E_{1y}}{In\omega^2 + 2a}\right)^2 + \left(\frac{\mu k E_{1x}}{2In\omega^2}\right)^2\right]^{1/2} t_i E_{2y}, \tag{18}$$

$$E_x^{\text{echo}}(2\tau_2) = 0, \tag{19}$$

$$E_y^{\text{echo}}(2\tau_2) = \frac{\chi^2\zeta^2\mu k}{4In\omega^2\theta_0}\, t_i E_{1x}E_{2y}. \tag{20}$$

Если Sm-C* находится в постоянном электрическом поле E_0, распрямляющем геликоидальное закручивание директора (его направление выбрано вдоль оси y), а возбуждающее поле обоих импульсов направлено вдоль оси x, то амплитуда сигнала эха, который регистрируется в момент 2τ, имеет вид

$$E_x^{\text{echo}} = \frac{3\chi^2\zeta^2\omega k(2\lambda\zeta + \mu a)}{(a - 4In\omega^2)(2In\omega^2 - 2a - Kk^2 - gk^2)(In\omega^2 + \chi\zeta)} \times t_i\, E_{1x}E_{2x}, \tag{21}$$

$$E_y^{\text{echo}} = \frac{3\chi^2 k^2\zeta\omega(2\lambda\zeta + \mu a)(2\lambda + \mu In\omega^2 - \mu g k^2) t_i E_{1x}E_{2x}}{(In\omega^2 - gk^2 - a)(a - 4In\omega^2) \times (2In\omega^2 - 2a - Kk^2 - gk^2)(In\omega^2 + \chi\zeta)}. \tag{22}$$

При значениях параметров для вещества ДОБАМБЦ [5,9,10] $\chi = 0.2$, $\zeta = 80$ ед. CGS, $I \sim 10^{-34}\,\text{g}\cdot\text{cm}^2$, $n \sim 10^{20}\,\text{cm}^{-3}$, $\omega = 2\pi\cdot 10^8\,\text{Hz}$, длительности импульса $10^{-5}\,\text{s}$ и амплитуде возбуждающих импульсов $10^2\,\text{V/cm}$ амплитуда эхо-сигнала (10) имеет величину порядка $10^{-3}\,\text{V/cm}$, что вполне доступно для экспериментального обнаружения.

Сравнение параметров эхо-отклика в однородно упорядоченном Sm-C* с соответствующими параметрами в монокристаллах сегнетоэлектриков [4,8] показывает, что в обоих случаях амплитуда эхо-сигнала линейно зависит от амплитуд обоих импульсов, а сдвиг фаз, который в сегнетоэлектриках обычно либо π, либо $\pi/2$, в ЖК зависит от нескольких параметров. Последнее обстоятельство открывает возможность независимого измерения некоторых параметров в экспериментах с фазовым детектированием.

Существует несколько методик постановки эхо-экспериментов, связанных с возбуждением на разных частотах, различными областями приложения возбуждающих импульсов. Опыт исследования переходных процессов типа эха во многих классах веществ показал возможность измерения трех и более различных кинетических параметров, физический смысл которых определяется природой вещества и происходящих в нем процессов. Можно ожидать, что наблюдение таких сигналов будет шагом в исследовании кинетики ЖК-состояния.

Авторы признательны И.В. Овчинникову за полезное обсуждение и ценные советы.

Список литературы

[1] E.L. Hahn. Phys. Rev. **80**, *4*, 580 (1950).

[2] R.M. Hill, D.E. Kaplan. Phys. Rev. Lett. **14**, *26*, 1062 (1965).

[3] А.Р. Кессель, И.А. Сафин, А.М. Гольдман. ФТТ **12**, *10*, 3070 (1970).

[4] У.Х. Копвиллем, Б.П. Смоляков, Р.З. Шарипов. Письма в ЖЭТФ **13**, *10*, 558 (1971).

[5] С.А. Пикин. Структурные превращения в жидких кристаллах. Наука, М. (1981). 336 с.

[6] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). 492 с. (C. Kittel. Quantum Theory of Solids. John Wiley & Sons, Inc., N.-Y.–London (1963).)

[7] М.Б. Виноградова, О.В. Руденко, А.П. Сухоруков. Теория волн. Наука, М. (1979). 384 с.

[8] В.А. Попов, А.Р. Кессель, С.С. Лапушкин. ФТТ **39**, *4*, 697 (1997).

[9] Б.А. Островский, С.А. Пикин, В.Г. Чигринов. ЖЭТФ **77**, *4*, 1615 (1979).

[10] А.С. Сонин. Введение в физику жидких кристаллов. Наука, М. (1983). 320 с.