

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ НА БАЗЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

The algorithm of calculating the propagation of light in a periodic anisotropic medium, taking into account the distortion of the wave front of the wave and is applicable to the analysis of the optical characteristics of liquid crystal structures with non-uniform orientation of the director, is developed. A software package, based on this algorithm, has been developed to simulate the electro-optical and optical characteristics of the display devices. This software package provides a good quantitative agreement between experimental and calculated data.

Наиболее естественный способ описания оптических свойств жидких кристаллов (ЖК) заключается в решении уравнений Максвелла, где диэлектрические свойства ЖК описываются зависящим от координат тензором диэлектрической проницаемости. Зависимость тензора от координат заключается в изменении от точки к точке ориентации главных осей тензора, локальное направление которых определяется ориентацией молекул жидких кристаллов в рассматриваемой точке. Под действием электрического поля происходит изменение исходной ориентации молекул жидких кристаллов и существенное изменение оптических свойств. Трудности в решении сформулированной задачи связаны со сложным видом тензора. Анализ общего случая наклонного падения света чрезвычайно труден, так как точное решение уравнений Максвелла здесь до сих пор неизвестно. Поэтому для получения решений при конкретных значениях параметров задачи используются численные методы, в частности матричный подход Берремана (матрицы 4×4) или метод 2×2 -матриц Джонса.

В общем случае расчет электрооптического поведения жидкокристаллических материалов основывается на решении двух задач:

- 1) расчете деформации директора ЖК в электрическом поле;
- 2) расчете распространения электромагнитной волны в анизотропной среде с изменяющимся тензором диэлектрической проницаемости.

На молекулярном уровне нематические жидкие кристаллы (НЖК) – это органические вещества, состоящие из сильно вытянутых молекул, имеющих высокую степень дальнего ориентационного порядка. Таким образом, в отличие от изотропной жидкости, молекулы НЖК длинными осями спонтанно ориентированы приблизительно параллельно некоторой общей оси, характеризуемой единичным вектором (директором) \mathbf{n} .

Исходная ориентация директора определена только на ограничивающих слой жидкого кристалла поверхностях вследствие их специальной обработки. Ориентация же в объеме ЖК-слоя в общем случае неизвестна. Озеен [1], Франк [2], Лесли [3], Эриксен [4] и др. разработали теорию упругости жидких кристаллов, которая и является основой при расчете ориентации директора в объеме хирально-нематического ЖК-материала.

В общем случае плотность полной свободной энергии жидкокристаллической системы (плотность энергии Гиббса) определяется выражением

$$F_G = F_{FO} + F_S + F_E, \quad (1)$$

где F_G , F_{FO} , F_S , F_E – плотность энергии Гиббса, плотность энергии Франка – Озеена, плотность поверхностной энергии и плотность энергии электрического поля соответственно.

Уравнение плотности свободной энергии Франка – Озеена описывает упругое взаимодействие молекул жидкого кристалла:

$$F_{FO} = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2,$$

где K_{11} , K_{22} , K_{33} – упругие постоянные ЖК-материала, связанные с деформациями поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба соответственно; $q_0 = 2\pi/p_0$ – хиральность жидкого кристалла; p_0 – шаг спонтанной закрутки.

Реальное влияние на ориентацию могут оказывать нежесткие граничные условия, характеризующиеся конечной энергией сцепления молекул жидкого кристалла с твердой поверхностью [5]. Специальная обработка поверхности создает выделенное направление на ориентирующей пленке. Объемный крутящий момент может переориентировать директор на поверхности пленки в случае, когда сцепление молекул с поверхностью нежесткое. При этом уже нельзя считать ориентацию директора на границах слоя неизменной при любых значениях внешнего поля. В настоящее время предполагается, что могут быть различные потенциалы взаимодействия жидкого кристалла с ориентирующими

его подложками. Чаще всего для теоретического описания эффектов ориентации ЖК и соответствующих измеряемых характеристик достаточно хорошим приближением является потенциал Рапини [5].

В соответствии с [5] энергия взаимодействия молекул жидкого кристалла и ориентирующей поверхности может быть выражена свободной поверхностной энергией:

$$F_s = -\frac{1}{2}A(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2,$$

где A – коэффициент сцепления молекул ЖК с поверхностью; \mathbf{e} представляет собой ось «легкого» ориентирования – вдоль нее будут ориентироваться молекулы ЖК в отсутствие всех других внешних сил.

Третье слагаемое в формуле (1) определяет энергию, обусловленную действием электрического поля \mathbf{E} :

$$F_E = -\frac{1}{2}\mathbf{D} \cdot \mathbf{E},$$

где \mathbf{D} – вектор электрической индукции внешнего поля.

Термодинамически равновесное распределение директора в электрическом поле следует из условия минимума функционала полной свободной энергии ЖК системы F_G , соответствующего равенству момента вращения директора, определяемого электрическим полем, и упругого момента, стремящегося вернуть директор к исходному состоянию:

$$\gamma \frac{dn_i}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F_G}{\partial n_{i,x}} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial F_G}{\partial n_{i,y}} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial F_G}{\partial n_{i,z}} \right) - \frac{\partial F_G}{\partial n_i}, \quad (2)$$

где γ – вращательная вязкость ЖК; i принимает значения x , y и z .

Пространственно-временная дискретизация позволяет перейти от непрерывного континуума пространства и времени к дискретному. Это означает, что все пространство вычисления заменяют равномерной сеткой пространственных координат x , y и z , а также времени t . В этом случае приближенные значения производных в каждом узле сетки записывают, используя информацию о значениях искомых компонент в соседних узлах.

Оптические свойства многослойных анизотропных сред, каковыми являются ЖК-ячейки, изучались в течение длительного времени. Физические модели оптики ЖК начали разрабатывать с начала XX ст. Оптика холестерических материалов изучалась в [6–8]. Аналитическое решение задачи распространения света в ЖК известно лишь для нескольких частных случаев. В 1941 г. Джонс [9] опубликовал метод 2×2 -матриц для расчета оптических свойств многослойных анизотропных сред для нормального падения света. Метод матриц 4×4 разработали Смит [10] и Берреман [11], что позволило проводить расчеты и для наклонного падения света. Метод 2×2 -матриц Джонса был в дальнейшем улучшен [12, 13] и расширен для случая наклонного падения. Позднее были разработаны и другие матричные 4×4 -методы [14, 15]. Такие методы позволяют рассчитывать оптические свойства двулучепреломляющих многослойных материалов с произвольной ориентацией главных осей тензора диэлектрической проницаемости в каждом слое. Такая гибкость делает матричные методы очень привлекательными для моделирования оптики жидкокристаллических систем, поскольку с их помощью можно рассчитывать систему, состоящую из поляризаторов, фазовых пластинок и, конечно, самого ЖК-слоя с произвольной ориентацией главных осей тензора диэлектрической проницаемости. Рассмотрим основные положения теории 2×2 -матриц Джонса и более общего метода 4×4 -матриц Берремана применительно к жидкокристаллическим системам.

Для слоистой среды волновое уравнение Максвелла обращается в следующую систему четырех линейных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{d\Psi}{dz} = -ik_0\Delta \cdot \Psi,$$

где $\Psi = (E_x, H_y, E_y, -H_x)^T$; $k_0 = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор; Δ обозначает 4×4 -матрицу, зависящую от ориентации осей тензора диэлектрической проницаемости.

Решение уравнений Максвелла для единичного слоя можно записать в следующей форме:

$$\Psi(z_{i+1}) = P(d_i) \cdot \Psi(z_i),$$

где $P(d_i)$ – собственная 4×4 -матрица, относящаяся к тангенциальным компонентам электрического и магнитного полей на уровнях z_i и z_{i+1} с толщиной $d_i = z_{i+1} - z_i$.

Возможное представление собственной 4×4-матрицы единичного слоя дается произведением трех матриц:

$$P(d) = \psi \cdot K(d) \cdot \psi^{-1},$$

где столбцы ψ представляют собой четыре собственных вектора Δ ; $K(d)$ – диагональная матрица (матрица распространения).

Собственная матрица многослойной среды представляется произведением собственных матриц всех слоев. Из собственной матрицы многослойной среды, решая линейное уравнение, можно считать коэффициенты отражения и пропускания света многослойной анизотропной системой.

Матричный метод 4×4 является значительно более сложным и требует больше вычислительных и временных ресурсов в сравнении с методом 2×2-матриц Джонса. Это побудило нескольких исследователей упростить формализм 4×4. Формализм 2×2 может быть выведен из метода 4×4-матриц, если пренебречь многократными отражениями на границах слоев. Метод 4×4 всегда обращался одновременно с четырьмя величинами, например, двумя распространяющимися собственными волнами в прямом и двумя – в обратном направлении. Волна, распространяющаяся в прямом направлении в произвольном слое, зависит от волны, распространяющейся в обратном направлении, вследствие многократных отражений на границах. Игнорирование многократных отражений разъединяет те и другие волны, сводя формализм 4×4 к 2×2-вычислениям.

Метод конечных разностей во временной области

В настоящее время метод конечных разностей во временной области (FDTD) является одним из популярнейших методов численного решения задач электродинамики. Он был предложен около 30 лет тому назад, но широкое применение получил только в последнее десятилетие.

Метод FDTD – это универсальный инструмент, который можно успешно использовать практически во всех задачах электродинамики, требующих численного решения. Высокая эффективность данного метода проявляется в тех задачах, где необходим анализ нестационарных процессов в неоднородном анизотропном пространстве для объектов с произвольной формой границ.

Метод FDTD основан на дискретизации уравнений Максвелла:

$$\epsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r})}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{r})}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества; \mathbf{E} – напряженность электрического поля и \mathbf{H} – напряженность магнитного поля электромагнитной волны, μ_0 – магнитная постоянная.

Уравнения Максвелла (3), (4) решаются путем использования центрально-разностной аппроксимации для расчета пространственных и временных производных. Моделируемая область пространства представляется в виде двух сеток, смещенных относительно друг друга на половину шага. Одна сетка содержит узлы, в которых рассчитываются компоненты магнитного поля, а другая – узлы с компонентами электрического поля.

Например, центрально-разностная аппроксимация уравнений Максвелла для компоненты H_x имеет вид

$$H_x^{n+1/2}(i, j, k) = H_x^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} (E_y^n(i, j, k) - E_y^n(i, j, k-1)) - \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} (E_z^n(i, j, k) - E_z^n(i, j-1, k)), \quad (5)$$

где Δx , Δy , Δz – геометрические размеры базисной ячейки сетки; Δt – временной шаг; n , $n+1/2$, $n-1/2$ обозначают номер временного шага; i, j, k определяют координаты соответствующих узлов в сетке.

Аналогично уравнению (5) выглядят центрально-разностные уравнения для компонент y и z магнитного, а также x , y и z электрического полей. Стабильность FDTD-алгоритма определяется критерием устойчивости Куранта:

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta x^{-2} + \Delta y^{-2} + \Delta z^{-2}}} \geq c \Delta t = \sqrt{\frac{1}{\epsilon \mu}} \Delta t, \quad (6)$$

где Δt – наибольший из возможных временных шагов; $\sqrt{\frac{1}{\epsilon \mu}}$ – скорость распространения электромагнитной волны в моделируемой среде.

Для задач, где свойства среды неоднородны в моделируемом объеме, каждой базисной ячейке сетки присваивается значение ϵ и μ , определяя, таким образом, электромагнитные свойства пространства. Эти параметры могут иметь различные значения в направлениях x , y и z , что позволяет моделировать анизотропные материалы, каковыми являются, например, жидкокристаллические структуры. Значения ϵ и μ могут также изменяться во времени, позволяя моделировать такие материалы, как сегнето-электрики и ферромагнетики.

В задачах, где требуется моделирование неограниченного объема, для сокращения количества переменных без снижения точности решения вводят искусственную границу вокруг исследуемого объекта, которая была бы прозрачной для волн, распространяющихся от рассеивающего тела, и не пропускала волны, отраженные от границы сетки (поглощающие граничные условия).

Входными данными для FDTD являются временные отсчеты сигнала возбуждения или полностью заданное распределение электромагнитного поля в конкретный момент времени. Возбуждение может задаваться либо падающей плоской волной (что удобно для решения внешних дифракционных задач), либо источником определенной формы, моделирующим стороннее поле или ток.

Таким образом, для расчета оптических параметров неоднородных систем на базе жидких кристаллов методом конечных разностей во временной области необходимо:

- Задать счетную область, разрешение сетки и граничные условия.
- Поместить внутрь счетной области жидкокристаллическую систему с заданными или рассчитанными заранее (согласно (2)) оптическими свойствами.
- Задать источник возбуждения (в случае жидкокристаллических систем – это плоская световая волна).
- Когда необходим расчет электромагнитного поля на больших расстояниях за пределами счетной области, использовать преобразование ближнего поля в дальнее поле.

Точность разработанного алгоритма была проверена при сравнении аналитического и численного решений для следующих общеизвестных в физике жидких кристаллов задач:

- распространение электромагнитного излучения вдоль оси спирали в твист-нематической ЖК-ячейке;
- селективное (брэгговское) отражение света от планарной текстуры холестерика.

При моделировании распространения света в названных структурах использовались поглощающие граничные условия (Perfectly Matched Layer), величина временного шага определялась из (6). Источником возбуждения во всех случаях являлась плоская световая волна: линейно поляризованная в случае твист-нематической ячейки и циркулярно поляризованная для случая планарной текстуры нематика. Моделирование было проведено со следующими геометрическими размерами базисных ячеек сетки: $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \lambda/20$, а также $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \lambda/40$, где λ – длина волны.

Распространение электромагнитного излучения вдоль оси спирали в твист-нематической ЖК-ячейке

Как и ожидалось, уменьшение размеров базисной ячейки сетки наполовину удваивает количество временных шагов, необходимых для достижения устойчивого решения. В соответствии с рис. 1 результаты расчетов с помощью FDTD-алгоритма совпадают с результатами аналитического решения, однако спектр немного сдвинут в сторону больших длин волн, что обусловлено численной дисперсией. С уменьшением размеров ячейки сетки до значения $\lambda/40$ величина сдвига снижается.

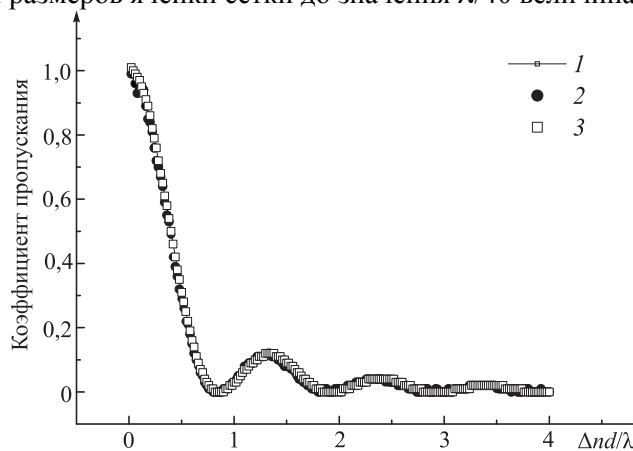


Рис. 1. Рассчитанный коэффициент пропускания света твист-нематической ЖК-ячейкой: 1 – аналитическое решение, 2 – $\lambda/20$, 3 – $\lambda/40$

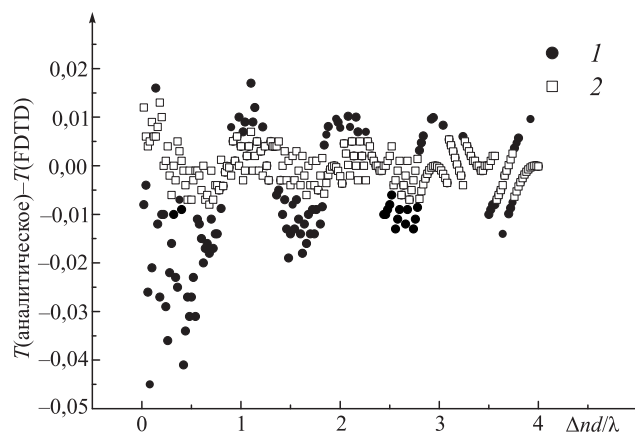


Рис. 2. Разность между коэффициентами пропускания T , полученными из аналитического и FDTD-решений:
1 – $\lambda/20$, 2 – $\lambda/40$

Численные ошибки, присущие методу конечных разностей во временной области, поясняются рис. 2, демонстрирующим абсолютную разность между аналитическим и FDTD-результатом. Для размеров ячейки сетки $\lambda/20$ численные ошибки могут быть неприемлемыми в некоторых видах исследований. Уменьшение размеров ячейки сетки наполовину до значения $\lambda/40$ снижает численную ошибку в четыре раза.

Селективное (брэгговское) отражение света от планарной текстуры холестерика

Известно, что планарная текстура холестерика обладает свойством отражать электромагнитные волны с круговой поляризацией одного знака со знаком спиральной структуры. Точное аналитическое решение этой проблемы сформулировано в [16].

Тестовая ячейка состояла из планарного слоя холестерика толщиной 6 мкм и шагом спирали 0,33 мкм. Ось холестерика ориентирована перпендикулярно поверхности стекла. Показатели преломления холестерического жидкого кристалла составляли 1,46 и 1,53. Ячейка помещалась между стеклянными подложками ($n = 1,5$). На ячейку падал циркулярно поляризованный свет. Интенсивность отраженного и прошедшего света измерялась внутри стекла.

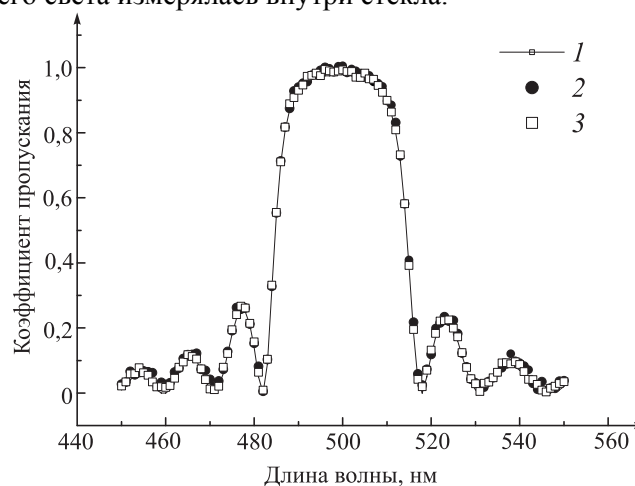


Рис. 3. Рассчитанный спектр отражения света от планарной текстуры холестерика при нормальном падении:
1 – аналитическое решение, 2 – $\lambda/20$, 3 – $\lambda/40$

Как видно из рис. 3, результаты расчетов с помощью FDTD совпадают с результатами аналитического решения. Численная дисперсия, проявляющаяся в сдвиге спектра в сторону больших длин волн, характерна для более грубой сетки.

Таким образом, метод конечных разностей во временной области обеспечивает высокую точность решений, но, в отличие от других численных методов расчета, позволяет учитывать искажение волнового фронта световой волны.

1. Oseen C. W. // Ark. Math. Fys. 19A. 1925. P. 1.
2. Frank F. C. // Discuss. Faraday Soc. 25. 1958. P. 19.
3. Leslie F. M. // Quart. J. Mech. Anal. 19. 1966. P. 266.

4. Ericksen J. L. // Arch. Ration. Mech. Analysis. 23. 1966. P. 266.
5. Rapini A., Papoular M. // J. Physique. 30. 1969. P. 54.
6. Mauguin M. Ch. // Bull. Soc. Fran. Min. 34. 1911. P. 6.
7. Oseen C. W. // Ark. Math. Astron. Fys. 21A. 1928. P. 14.
8. Vries H. de // Acta Crystallogr. 4. 1951. P. 219.
9. Jones R. C. // J. Opt. Soc. Am. 3. 1941. P. 488.
10. Smith D. C. // Optica Acta. 12. 1965. P. 13.
11. Berreman D. W. // J. Opt. Soc. Am. 62. 1972. P. 502.
12. Gharadjedaghi F., Robert J. // Rev. Phys. Appl. 11. 1976. P. 467.
13. Yeh P. // J. Opt. Soc. Am. 72. 1982. P. 507.
14. Yeh P. // J. Opt. Soc. Am. 69. 1979. P. 742.
15. Ko D. Y. K., Sambles J. R. // J. Opt. Soc. Am. A 5. 1988. P. 1863.
16. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982.

Поступила в редакцию 06.07.12.

Анатолий Антонович Минько – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической оптики.

Сергей Николаевич Тимофеев – старший научный сотрудник лаборатории оптики конденсированных сред НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

УДК 535.37 : 546.66

Ю. И. АТРАШЕВСКИЙ, Г. Ф. СТЕЛЬМАХ, В. В. СИКОРСКИЙ, М. П. ЦВИРКО

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОРМИАТОВ ЛАНТАНИДОВ

The results of the study of intensities in vibronic spectra of europium, terbium, gadolinium and yttrium formates doped with europium are presented. The obtained experimental data referring to the probabilities of vibronic transitions and intensity distribution in vibronic spectra on normal vibrations of the formate groups are in a good agreement with the predictions based on the theory of cooperative vibronic transitions.

В спектрах люминесценции и поглощения комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) наряду с интенсивными линиями, отвечающими переходам между электронными уровнями, присутствуют значительно более слабые линии электронно-колебательных (ЭК) переходов. Изучение природы и механизма формирования электронно-колебательных спектров РЗ-ионов в кристаллах и растворах проводится с целью расширения возможностей спектрально-структурного анализа, поиска новых лазерных переходов в ЭК-полосах [1–4].

Формиаты РЗЭ являются удобными модельными объектами для установления экспериментальных закономерностей в ЭК-спектрах и сравнения их с предсказаниями теорий ЭК-взаимодействия в РЗ-комплексах [5–7]. Формиаты лантанидов представляют собой самоактивированные кристаллы, обладающие интенсивной люминесценцией, и могут рассматриваться как простейший тип из всего класса кислородсодержащих комплексных соединений РЗЭ с органическими лигандами. Для многих таких соединений известна структура, детально исследованы колебательные и электронные спектры [8–10]. Кроме того, в последнее время возрос интерес к изучению оптических свойств формиатов редкоземельных элементов, которые рассматриваются как перспективные нелинейно-оптические материалы [11–17].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности количественного описания закономерностей в ЭК-спектрах комплексных соединений РЗЭ в рамках существующих теоретических представлений.

Эксперимент

Формиаты европия, гадолиния, тербия и иттрия, активированные ионами Eu^{3+} ($C_{\text{Eu}} = 5$ мол. %), синтезировали путем взаимодействия соответствующих оксидов РЗЭ с растворами муравьиной кислоты при температуре 80 °С при постоянном перемешивании. Полученные растворы упаривали, а выпавший кристаллический осадок отделяли на фильтре Шотта и высушивали при температуре не выше 200 °С до полного удаления следов влаги.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции были измерены на спектрофлуориметре Fica 55 МК II. Спектральная ширина щели монохроматора выбиралась равной 1 нм, поскольку целью экспериментов было не точное определение частот в ЭК-спектрах, а корректное (с учетом спектральной чувствительности установки) определение соотношения интегральных интенсивностей спек-