

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Динамические свойства смектических пленок

В.П. Романов, С.В. Ульянов

Обзор посвящен теоретическому и экспериментальному изучению динамических и корреляционных свойств пленок смектических жидких кристаллов. Рассматриваются как свободно подвешенные пленки, так и закрепленные на твердой подложке. Для пленок смектика А подробно анализируется интенсивность рассеяния рентгеновских лучей и временная корреляционная функция интенсивностей рассеяния. Для смектиков с наклонной по отношению к слоям ориентацией директора рассматривается интенсивность рассеянного света. Теоретические результаты иллюстрируются имеющимися экспериментальными данными.

PACS numbers: 61.30Cz, 68.15.+e, 83.70.Jr, 83.80.Xz

Содержание

1. Введение (941).
 2. Уравнения движения смектиков (942).
 3. Динамика пленок смектика А (943).
 - 3.1. Свободно подвешенные пленки. 3.2. Закрепленные пленки.
 4. Континуальная модель (947).
 - 4.1. Сопоставление континуальной и дискретной моделей.
 - 4.2. Поверхностные колебания.
 5. Тепловые флуктуации смектических пленок (950).
 - 5.1. Свободно подвешенные пленки. 5.2. Пленки на подложке.
 6. Рассеяние рентгеновских лучей в смектической пленке (952).
 - 6.1. Интенсивность рассеянного излучения. 6.2. Влияние тепловых флуктуаций на форму брэгговских пиков. 6.3. Рассеяние в пленках на подложках. 6.4. Динамическое рассеяние рентгеновского излучения.
 7. Рассеяние света (957).
 - 7.1. Флуктуации с-директора и рассеяние света в сегнетоэлектрических пленках. 7.2. Рассеяние света в смектиках I и F.
 8. Заключение (962).
- Список литературы (962).

1. Введение

Интерес к жидким кристаллам проявляется на протяжении многих лет. Он особенно возрос в последние

В.П. Романов. Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, 198504 Старый Петергоф, Ульяновская ул. 1, Российская Федерация
Тел. (812) 428-45-15
E-mail: v.romanov@pobox.spbu.ru
С.В. Ульянов. Санкт-Петербургский торгово-экономический институт, 194018 С.-Петербург, Новороссийская ул. 50, Российская Федерация
E-mail: uyanov@piter.net

Статья поступила 25 марта 2003 г.,
после доработки 29 мая 2003 г.

десятилетия в связи с их разнообразными практическими приложениями, в первую очередь в системах отображения и передачи информации. Жидкие кристаллы обладают целым рядом необычных физических свойств, которые обусловлены тем, что жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между изотропными вязкими жидкостями и кристаллическими твердыми телами. Им присущи такие свойства, как оптическая анизотропия, характерная для кристаллов, а с другой стороны — текучесть, как в обычных жидкостях.

Жидкие кристаллы разнообразны по своей структуре. Среди них можно выделить системы, в которых имеется упорядоченность в ориентациях молекул, в то время как положения их центров масс являются случайными, как в жидкостях. К таким жидким кристаллам относятся прежде всего нематические жидкие кристаллы с однородной ориентационной упорядоченностью, которая обычно задается единичным вектором \mathbf{n} (который называют *вектором директора*), и холестерические жидкие кристаллы, в которых направление преимущественной ориентации молекул вращается вдоль некоторой оси.

Другой важный класс составляют жидкие кристаллы, в которых кроме порядка в ориентациях имеется порядок в расположении центров масс молекул, а именно они образуют структуру, состоящую из плоских слоев. Такие вещества называют *смектическими жидкими кристаллами*, или *смектиками*. В зависимости от направления преимущественной ориентации молекул выделяют смектики А, в которых директор \mathbf{n} нормален к плоскости слоя, и смектики С, в которых директор наклонен под некоторым углом θ . Если в смектиках С при переходе от слоя к слою директор поворачивается при сохранении угла θ , то образуется смектик С*. В смектиках А, С, С* центры масс молекул в каждом слое не упорядочены, как в двумерной жидкости.

Существуют также смектические жидкие кристаллы, в которых положения центров масс молекул упорядо-

чены в пределах слоя. К ним относятся смектики В, F, I и другие. Как правило, положение центров масс имеет гексагональную структуру, а направление директора по отношению к слоям в этих смектиках различно. Разнообразие жидких кристаллов приводит к возможности наблюдать много фазовых переходов между этими структурами для одного и того же вещества.

Смектические жидкие кристаллы обладают способностью образовывать стабильные пленки макроскопических размеров, содержащие от двух до тысяч слоев. Эти пленки могут быть как свободно подвешенными в жесткой рамке, так и закрепленными на подложке. Изучение физических свойств тонких смектических пленок, особенно свободно подвешенных, представляет особый интерес, поскольку при этом возникает уникальная возможность исследовать двумерную систему, что не удается реализовать ни для каких других физических систем. Свойства смектических жидких кристаллов в пленке существенно отличаются от свойств смектиков в объемной фазе. Это прежде всего касается фазовых переходов, которые в пленках могут происходить послойно, при разных температурах. При этом в пленках могут образовываться смектические фазы, которые не наблюдаются в толстых образцах тех же веществ. Структура смектиков, например, угол наклона директора к нормали к слою в смектиках С, может быть неоднородным по толщине пленки. На равновесные и динамические свойства тонких пленок существенное влияние оказывает наличие ограничивающих пленку поверхностей. Все эти эффекты существенно зависят от толщины пленки.

Смектические тонкие пленки интенсивно исследуются самыми разнообразными методами. Прежде всего, это рассеяние рентгеновских лучей, поскольку характерный масштаб слоевой структуры имеет порядок длины волны рентгеновского излучения. Для исследования статических свойств используются методы зеркального и диффузного рассеяния, динамические свойства пленки в последнее время изучаются методами корреляционной спектроскопии рентгеновского излучения. Значительное внимание уделяется изучению теплофизических свойств пленок, в частности теплоемкости, особенно в окрестностях точек фазовых переходов. Значительное место в исследованиях пленок занимают оптические методы, прежде всего, метод эллипсометрии, позволяющий изучать структуру поверхностных слоев. Вместе с тем используются и методы рассеяния света. Они применяются главным образом для исследования пленок смектиков С и С*, где сильно развиты флуктуации директора.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся самых разнообразных явлений в пленках, и существует последовательное теоретическое описание статических и динамических свойств смектических пленок. Наиболее детально изучены смектики А и смектики С и С*. В этих системах теоретическое описание хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет получать надежную информацию о значениях параметров пленок. Это стало особенно актуально в последние годы, когда жидкие кристаллы начали широко применяться для создания самых разнообразных дисплеев.

Настоящий обзор посвящен анализу смектических пленок. Обсуждаются как свободно подвешенные плен-

ки, так и пленки, закрепленные на подложке. Рассматриваются динамические свойства пленок и спектры тепловых флуктуаций. Подробно анализируется рассеяние рентгеновских лучей в пленках и рассеяние видимого света. Значительное внимание уделяется теоретическому описанию динамики смектических слоев в рамках дискретной модели, поскольку в литературе практически отсутствует систематическое изложение этого вопроса.

2. Уравнения движения смектиков

В смектических жидких кристаллах по сравнению с нематиками имеется дополнительная упорядоченность, а именно в них плотность расположения центров масс молекул является периодической функцией вдоль некоторого выделенного направления, например оси z . Это означает, что смектик имеет слоистую структуру, которая в равновесии представляет собой набор плоских равноотстоящих слоев. Структура каждого из слоев зависит от типа смектического жидкого кристалла. В наиболее важном и простом случае смектика А внутри каждого слоя жидкий кристалл представляет собой двумерную жидкость, состоящую из молекул, длинные оси которых направлены по нормали к слоям. Структура искаженного смектика А может быть описана с помощью переменной $u(\mathbf{r})$, которая представляет собой смещения слоев от равновесного положения вдоль оси z . Свободная энергия искажения смектика А должна быть инвариантна по отношению к поворотам смектика как целого вокруг осей x и y и по отношению к отражению в плоскости xu . В гауссовом приближении свободная энергия искажения может быть записана в виде [1–3]

$$F_b = \frac{1}{2} \int \left\{ B \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z} \right)^2 + K [\Delta_{\perp} u(\mathbf{r})]^2 \right\} d\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

где $\Delta_{\perp} = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ — оператор Лапласа в плоскости xu , B — упругая постоянная, связанная со сжатием и разрежением слоев, а K — с их изгибом. В смектических пленках в свободной энергии, кроме объемного, важен также и поверхностный вклад [4]

$$F_s = \frac{\gamma}{2} \int \left(|\nabla_{\perp} u_{s_1}(\mathbf{r}_{\perp})|^2 + |\nabla_{\perp} u_{s_2}(\mathbf{r}_{\perp})|^2 \right) d\mathbf{r}_{\perp}, \quad (2.2)$$

где γ — поверхностное натяжение, $u_{s_1}(\mathbf{r}_{\perp})$, $u_{s_2}(\mathbf{r}_{\perp})$ — смещения двух свободных поверхностей пленки.

При описании движений в смектических пленках их можно рассматривать как несжимаемые, поскольку рассматриваются движения со скоростями много меньшими скорости звука c , а для круговой частоты ω и волнового числа q предполагается выполненным условие $\omega \ll cq$. В этом случае движение в смектике А описывается следующей системой уравнений [1–3]:

$$\begin{aligned} \partial_i v_i &= 0, \\ \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} &= -\partial_i p + \partial_j \sigma'_{ij} + h \delta_{iz}, \quad i = x, y, z, \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = v_z + \lambda_p h.$$

Здесь v_i — компоненты скорости, p — давление, λ_p — коэффициент просачивания, h — молекулярное поле, выражение для которого имеет вид

$$h = B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K(\Delta_\perp)^2 u. \quad (2.4)$$

В уравнениях (2.3) предполагается суммирование по повторяющимся индексам и использованы обозначения

$$\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}, \quad \partial_y \equiv \frac{\partial}{\partial y}, \quad \partial_z \equiv \frac{\partial}{\partial z}.$$

Эта система уравнений движения должна быть дополнена граничными условиями. На свободной поверхности тангенциальные компоненты тензора напряжений должны обращаться в нуль:

$$\sigma_{xz} = 0, \quad \sigma_{yz} = 0, \quad (2.5)$$

а скачок нормальной компоненты тензора напряжений на поверхности должен компенсироваться капиллярным давлением:

$$\sigma_{zz} - \sigma_{zz}^{\text{ext}} - \gamma \Delta_\perp \zeta = 0. \quad (2.6)$$

Здесь функция ζ описывает смещение свободной поверхности, σ_{ij} — тензор напряжений:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij} + \sigma''_{ij},$$

σ_{zz}^{ext} — вклад, связанный с внешними силами, σ'_{ij} — вязкий тензор напряжений.

В несжимаемом смектике А вязкий тензор напряжений имеет вид [3, 5]

$$\sigma'_{ij} = 2\eta_2 v_{ij} + 2(\eta_3 - \eta_2)(v_{iz} \delta_{jz} + v_{jz} \delta_{iz}) + \eta' v_{zz} \delta_{iz} \delta_{jz}, \quad (2.7)$$

где

$$v_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_i v_j + \partial_j v_i),$$

и использовано обозначение

$$\eta' = \eta_1 + \eta_2 - 4\eta_3 - 2\eta_5 + \eta_4,$$

где η_i , $i = 1, 2, \dots, 5$, — коэффициенты вязкости. Часть тензора напряжений σ''_{ij} , связанная с неоднородными смещениями смектических слоев, имеет следующие компоненты, входящие в граничные условия [3, 5]:

$$\sigma''_{zz} = B \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \sigma''_{xz} = -K\Delta_\perp \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \sigma''_{yz} = -K\Delta_\perp \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Над свободной поверхностью тензор напряжений определяется только внешним давлением:

$$\sigma_{ij}^{\text{ext}} = -p_{\text{ext}} \delta_{ij}.$$

Последним граничным условием является условие непроницаемости поверхности

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = v_z. \quad (2.8)$$

Уравнения движения (2.3) и граничные условия (2.5), (2.6), (2.8) определяют движение смектика А.

3. Динамика пленок смектика А

3.1. Свободно подвешенные пленки

Система уравнений (2.3), описывающая движения смектиков А, построена в рамках механики сплошной среды, в то время как при описании тонких смектических пленок существенную роль начинает играть такой параметр структуры, отсутствующий в уравнениях механики сплошной среды, как межслоевое расстояние d . Это приводит к тому, что возникает проблема последовательного описания движения тонкой пленки, поскольку эта система обладает свойствами макроскопического объекта и, вместе с тем, из-за малой толщины пленки в ее свойствах начинает проявляться дискретность структуры.

К настоящему времени для описания движений в пленках используются две модели: континуальная [6–12] и дискретная [13–20]. В континуальной модели, которую естественно применять для описания толстых пленок, решается система уравнений движения смектика А с граничными условиями на поверхностях пленки. В дискретной модели пленка рассматривается как совокупность упруго связанных смектических слоев, поэтому ее естественно применять для описания тонких пленок.

Мы начнем рассмотрение с дискретной модели. В рамках этой модели свободная энергия пленки имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{B}{d} \sum_{n=1}^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2 + dK \sum_{n=1}^{N-1} (\Delta_\perp u_n)^2 + \gamma [(\nabla_\perp u_1)^2 + (\nabla_\perp u_N)^2] \right\} d\mathbf{r}_\perp, \quad (3.1)$$

где N — число слоев.

При описании динамики пленки для каждого слоя пишется уравнение движения. В этих уравнениях сила, действующая на n -й слой и отнесенная к единице поверхности, складывается из упругой $-(1/d)(\delta F/\delta u_n)$ и вязкой $\eta_3 \Delta_\perp (\partial u_n/\partial t)$ сил [6, 12, 14]. В этом случае система уравнений движения имеет вид [14]

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_1(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t^2} &= B \frac{u_2(\mathbf{r}_\perp, t) - u_1(\mathbf{r}_\perp, t)}{d^2} - K\Delta_\perp^2 u_1(\mathbf{r}_\perp, t) + \\ &+ \frac{\gamma}{d} \Delta_\perp u_1(\mathbf{r}_\perp, t) + \eta_3 \Delta_\perp \frac{\partial u_1(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t}, \\ \rho \frac{\partial^2 u_n(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t^2} &= B \frac{u_{n+1}(\mathbf{r}_\perp, t) - 2u_n(\mathbf{r}_\perp, t) + u_{n-1}(\mathbf{r}_\perp, t)}{d^2} - \\ &- K\Delta_\perp^2 u_n(\mathbf{r}_\perp, t) + \eta_3 \Delta_\perp \frac{\partial u_n(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t}, \\ n &= 2, 3, \dots, N-1, \\ \rho \frac{\partial^2 u_N(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t^2} &= B \frac{u_{N-1}(\mathbf{r}_\perp, t) - u_N(\mathbf{r}_\perp, t)}{d^2} - K\Delta_\perp^2 u_N(\mathbf{r}_\perp, t) + \\ &+ \frac{\gamma}{d} \Delta_\perp u_N(\mathbf{r}_\perp, t) + \eta_3 \Delta_\perp \frac{\partial u_N(\mathbf{r}_\perp, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для решения в виде плоской волны

$$u_n(\mathbf{q}_\perp, \omega) \exp(i\mathbf{q}_\perp \mathbf{r}_\perp - i\omega t)$$

систему уравнений (3.2) переводим в систему линейных однородных уравнений для компонент

$u_1(\mathbf{q}_\perp, \omega), \dots, u_N(\mathbf{q}_\perp, \omega)$. Опуская аргументы \mathbf{q}_\perp, ω фурье-компонент, имеем

$$\begin{aligned} & \left(\rho\omega^2 + i\omega\eta_3 q_\perp^2 - \frac{B}{d^2} - Kq_\perp^4 - \frac{\gamma}{d} q_\perp^2 \right) u_1 + \frac{B}{d^2} u_2 = 0, \\ & \left(\rho\omega^2 + i\omega\eta_3 q_\perp^2 - 2\frac{B}{d^2} - Kq_\perp^4 \right) u_n + \frac{B}{d^2} u_{n-1} + \frac{B}{d^2} u_{n+1} = 0, \\ & n = 2, 3, \dots, N-1, \\ & \left(\rho\omega^2 + i\omega\eta_3 q_\perp^2 - \frac{B}{d^2} - Kq_\perp^4 - \frac{\gamma}{d} q_\perp^2 \right) u_N + \frac{B}{d^2} u_{N-1} = 0. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Фактически система уравнений (3.2) или (3.3) описывает движение ограниченной одномерной цепочки. Эту систему уравнений удобно записать в матричной форме

$$\widehat{A}\mathbf{u} = 0, \tag{3.4}$$

где

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix}, \quad \widehat{A} = \begin{pmatrix} 2x+1-\alpha & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2x & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 2x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 2x+1-\alpha \end{pmatrix}. \tag{3.5}$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} x &= -1 + \frac{d^2}{2B} (\rho\omega^2 + i\omega\eta_3 q_\perp^2 - Kq_\perp^4), \\ \alpha &= \frac{d\gamma q_\perp^2}{B}. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Для таких систем задача нахождения частот нормальных колебаний сводится к нахождению корней характеристического уравнения

$$\det \widehat{A} = 0. \tag{3.7}$$

Характеристическое уравнение (3.7) для пленок с достаточно большим числом слоев является алгебраическим уравнением достаточно высокой степени относительно ω^2 . Для решения этого уравнения удобен метод, использующий связь полиномов Чебышева второго рода $U_n(x)$ с тридиагональными симметричными определителями n -го порядка [21, 22]:

$$U_n(x) = \begin{vmatrix} 2x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2x & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 2x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 2x \end{vmatrix}. \tag{3.8}$$

Характеристическое уравнение (3.7) является уравнением относительно переменной x (3.6):

$$[x+1-\alpha] U_{N-1}(x) - \alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) U_{N-2}(x) = 0. \tag{3.9}$$

Каждый корень этого уравнения $x^{(l)}$ позволяет найти две собственные частоты:

$$\begin{aligned} \omega_\pm^{(l)} &= -i \frac{\eta_3 q_\perp^2}{2\rho} \pm \sqrt{\frac{2B}{\rho d^2} (1+x^{(l)}) + \frac{Kq_\perp^4}{\rho} - \frac{\eta_3^2 q_\perp^4}{4\rho^2}}, \\ l &= 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \tag{3.10}$$

Преимущество использования многочленов Чебышева состоит в том, что вместо решения алгебраического характеристического уравнения (3.7), имеющего степень N относительно переменной x , можно решать достаточно простое тригонометрическое уравнение. Эта возможность вытекает из тригонометрического представления полиномов Чебышева [21, 22]:

$$\begin{aligned} & \text{при } |x| \leq 1 \\ x = \cos \theta, \quad U_n(\cos \theta) &= \frac{\sin[(n+1)\theta]}{\sin \theta}; \end{aligned} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned} & \text{при } x \geq 1 \\ x = \cosh \theta, \quad U_n(\cosh \theta) &= \frac{\sinh[(n+1)\theta]}{\sinh \theta}; \end{aligned} \tag{3.12}$$

$$\begin{aligned} & \text{при } x \leq -1 \\ x = -\cosh \theta, \quad U_n(-\cosh \theta) &= (-1)^n \frac{\sinh[(n+1)\theta]}{\sinh \theta}. \end{aligned} \tag{3.13}$$

Используя представление (3.11), получаем характеристическое уравнение в виде

$$(1-\alpha+\cos \theta) \frac{\sin(N\theta)}{\sin \theta} = \alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) \frac{\sin[(N-1)\theta]}{\sin \theta}, \tag{3.14}$$

где $0 \leq \theta \leq \pi$. Из уравнения (3.7) следует, что при значении параметра $0 \leq \alpha \leq 2$ все N корней уравнения (3.3) вещественны и лежат в пределах $|x_l| \leq 1$. При типичных значениях параметров смектика А [1, 2]

$$d \sim 30 \text{ \AA}, \quad \gamma \sim 30 \text{ эрг см}^{-2}, \quad B \sim 2,5 \times 10^7 \text{ эрг см}^{-3}$$

получаем, что условие $\alpha \leq 2$ выполняется для волновых векторов $q_\perp \leq 2 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$, что целиком охватывает весь экспериментально исследуемый диапазон поперечных составляющих волнового вектора в экспериментах по рассеянию волн. Отметим, что в системах с большим значением упругой постоянной $B \sim 10^8 - 10^9 \text{ эрг см}^{-3}$ диапазон значений q_\perp существенно расширяется. Решение характеристического уравнения (3.9) в случае малых значений α в низшем порядке по α имеет вид

$$\begin{aligned} x^{(1)} &= -1 + \frac{\alpha}{N}, \quad x^{(l)} = -\cos \frac{(l-1)\pi}{N} + 2 \frac{\alpha}{N} \cos^2 \frac{(l-1)\pi}{2N}, \\ l &= 2, 3, \dots, N. \end{aligned} \tag{3.15}$$

При $q_{\perp} \rightarrow 0$ все собственные движения пленки являются колебательными, при этом частоты колебаний согласно (3.10) имеют вид

$$\omega_{\pm}^{(1)} = \pm c^{(1)} q_{\perp} - i\omega'', \quad (3.16)$$

$$\omega_{\pm}^{(l)} = \pm \frac{c^{(l)}}{d} - i\omega'', \quad l = 2, 3, \dots, N,$$

где

$$c^{(1)} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho d N}}, \quad (3.17)$$

$$c^{(l)} = 2 \sqrt{\frac{B}{\rho}} \sin \frac{l\pi}{2N}, \quad l = 2, 3, \dots, N,$$

$$\omega'' = \frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho}.$$

Первая мода $\omega_{\pm}^{(1)}$ представляет собой поперечную звуковую волну, распространяющуюся под действием сил поверхностного натяжения. В остальных модах частота колебаний при $q_{\perp} \rightarrow 0$ не зависит от q_{\perp} , т.е. эти моды являются оптическими. С ростом значений q_{\perp} происходит последовательный переход мод от колебательных к релаксационным, начиная с первой моды $l = 1$, которая становится релаксационной при

$$q_{\perp}^2 > \frac{8\gamma\rho}{\eta_3^2 d N}. \quad (3.18)$$

При этом время релаксации для первой моды $\tau_+^{(1)}$ очень быстро выходит на постоянное значение

$$\tau_+^{(1)} = \frac{\eta_3 N d}{2\gamma}, \quad (3.19)$$

которое при малых α значительно превосходит времена релаксации всех остальных мод.

Амплитуда смещений пленки в каждой моде находится из решения однородной системы уравнений (3.4). Решая уравнение (3.4), получаем

$$u_n^{(l)}(q_{\perp}) = (-1)^{n-1} [U_{n-1}(x^{(l)}) + (1 - \alpha) U_{n-2}(x^{(l)})], \quad (3.20)$$

$$n, l = 1, 2, \dots, N,$$

где амплитуда смещений первого слоя пленки считается равной единице и формально положено $U_{-1}(x) = 0$ и $U_0(x) = 1$. На рисунке 1 показаны типы движения шести-слойевой пленки в каждой из мод.

Произвольное движение в смектической пленке может быть представлено в виде разложения по системе нормальных колебаний слоев

$$u_n(\mathbf{r}_{\perp}, t) = \text{Re} \int \exp(i\mathbf{q}_{\perp} \mathbf{r}_{\perp}) \sum_{l=1}^N [a_+^{(l)}(\mathbf{q}_{\perp}) \exp(-i\omega_+^{(l)} t) + a_-^{(l)}(\mathbf{q}_{\perp}) \exp(-i\omega_-^{(l)} t)] u_n^{(l)}(\mathbf{q}_{\perp}) \frac{d\mathbf{q}_{\perp}}{(2\pi)^2}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (3.21)$$

Здесь $a_{\pm}^{(l)}(\mathbf{q}_{\perp})$ — комплексные амплитуды нормальных колебаний.

Основным типом низкочастотных движений свободно подвешенной пленки являются акустические колеба-

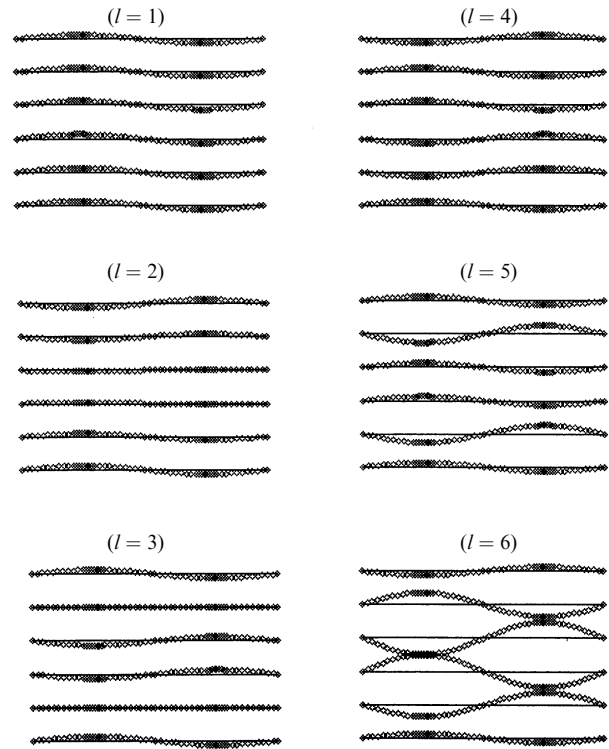


Рис. 1. Типы нормальных колебаний в свободно подвешенной пленке смектика А, состоящей из шести слоев. Акустическая мода: $l = 1$; оптические моды: $l = 2, 3, \dots, 6$ [19].

ния. В этом типе движения остаются неизменными межслоевые расстояния. Изучение этих колебаний позволяет получать информацию о коэффициенте поверхностного натяжения γ на свободной границе смектика. Традиционные методы, используемые в обычных жидкостях, здесь трудно использовать, поскольку в смектиках объемные напряжения, возникающие при деформациях, сравнимы с поверхностными. Способ определения γ путем возбуждения акустических колебаний в смектической пленке был предложен и реализован в работе [23].

Поперечное движение пленки как целого описывалось уравнением

$$\rho L \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 2\gamma \Delta_{\perp} u, \quad (3.22)$$

где L — толщина пленки. В работе [23] пленка представляла собой круглую мембрану радиуса R . В этом случае решение уравнения (3.22) имеет вид

$$u(r_{\perp}, \varphi, t) = J_n(kr_{\perp}) \exp(in\varphi) \exp(-i\omega t), \quad (3.23)$$

где $J_n(x)$ — функция Бесселя, n — целое число, φ — полярный угол,

$$k = \omega \sqrt{\frac{\rho L}{2\gamma}}. \quad (3.24)$$

Спектр собственных колебаний закрепленной пленки определяется из граничного условия $u(R, \varphi, t) = 0$, т.е. $J_n(Rk) = 0$.

Затухание колебаний в пленке происходит за счет внутреннего трения, или вязкости, и за счет взаимо-

действия с воздухом. Последний вклад определяется параметром

$$\delta \sim \frac{p}{\rho \bar{L} \bar{u} \omega},$$

где \bar{u} — средняя тепловая скорость молекул газа. Для уменьшения затухания колебаний пленки измерения проводились в ячейке, заполненной гелием. Гелий выбирался, потому что при данном давлении у него гораздо больше тепловая скорость молекул и, следовательно, меньше δ .

Исследовалась пленка жидкого кристалла ВВОА толщиной $L = 4850 \text{ \AA}$, радиусом $R = 0,4 \text{ см}$ при температуре $T = 45^\circ\text{C}$ и давлении $p = 40 \text{ мторр}$. Колебания в мембране возбуждались с помощью электрического импульса, а спектр собственных частот определялся по отраженному пленкой лазерному лучу. Амплитуда колебаний пленки была порядка 10 \AA . Спектр колебаний показан на рис. 2.

Поверхностное натяжение оказалось равным $\gamma = 27 \text{ дин см}^{-1}$. Это значение было получено из анализа первых пяти низкочастотных мод собственных колебаний $(0, 1)$, $(1, 1)$, $(2, 1)$, $(0, 2)$ и $(3, 1)$, где первое число обозначает порядок бесселевой функции, а второе — номер собственного волнового числа. Для более высокочастотных мод в правую часть уравнения движения (3.22) заметный вклад начинают вносить объемные силы, которые в упругой среде описываются слагаемым

$$\frac{-EL^3}{[12(1 - \sigma^2)]} \Delta_{\perp}^2 u,$$

где E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона. В смектиках этому слагаемому соответствует член $-K\Delta_{\perp}^2 u$ из системы уравнений (3.2).

Было обнаружено, что поверхностное натяжение не имеет особенности при температуре фазового перехода смектик А — смектик В в объемной фазе $T_{AB} = 49,5^\circ\text{C}$ и

заметно падает с температурой при температурах на $5 - 10^\circ\text{C}$ выше T_{AB} .

Другой метод измерения поверхностного натяжения в тонких свободно подвешенных пленках был предложен и реализован в работах [24, 25]. Идея метода состоит в том, что одной из сторон рамки, ограничивающей пленку, является очень тонкая нить с грузом. Поверхностное натяжение пленки связано с радиусом кривизны нити R соотношением

$$R = \frac{m_w g}{2\gamma} + \frac{f_{\text{тр}}}{2\gamma},$$

где m_w — вес груза, $f_{\text{тр}}$ — сила трения нити в зазоре, g — ускорение силы тяжести. В работах [24, 25] было $R \sim 5 \text{ см}$, $m_w \sim 0,2 \text{ г}$ и вклад, связанный с трением, был чрезвычайно мал.

Измерения проводились в смектиках А 650BC и Н(10)F(5)MOPP. Было показано, что в обоих смектиках при изменении толщины пленки от 100 до 2 слоев поверхностное натяжение в пределах точности эксперимента не меняется. В смектике Н(10)F(5)MOPP исследовалась также температурная зависимость поверхностного натяжения. Оказалось, что в интервале температур $75 - 84^\circ\text{C}$ поверхностное натяжение остается постоянным.

3.2. Закрепленные пленки

Кроме свободно подвешенных пленок представляют интерес пленки, закрепленные на поверхности. Для описания их свойств в рамках дискретной модели можно исходить из прежнего выражения для свободной энергии пленки (3.1) с той лишь разницей, что смещение последнего, закрепленного слоя теперь следует положить равным нулю: $u_N = 0$. То же самое относится и к системе уравнений движения (3.2). В представлении Фурье в матричной форме система уравнений движения закрепленной пленки имеет вид [26]

$$\hat{A}_s \mathbf{u} = 0, \tag{3.25}$$

где

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{N-1} \end{pmatrix},$$

$$\hat{A}_s = \begin{pmatrix} 2x + 1 - \alpha & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 2x & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2x & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 2x \end{pmatrix}. \tag{3.26}$$

Условие существования ненулевого решения уравнения (3.25) $\det \hat{A}_s = 0$ в этом случае имеет вид

$$U_{N-1}(x) + (1 - \alpha) U_{N-2}(x) = 0. \tag{3.27}$$

В случае малых волновых чисел, $q_{\perp} \ll \sqrt{B/(\gamma d)}$, в низшем порядке по α для корней характеристического уравнения (3.27) имеем

$$x^{(l)} = -\cos \frac{(2l-1)\pi}{2N-1} + \frac{2\alpha}{2N-1} \cos^2 \frac{(2l-1)\pi}{2(2N-1)},$$

$$l = 1, 2, \dots, N-1. \tag{3.28}$$

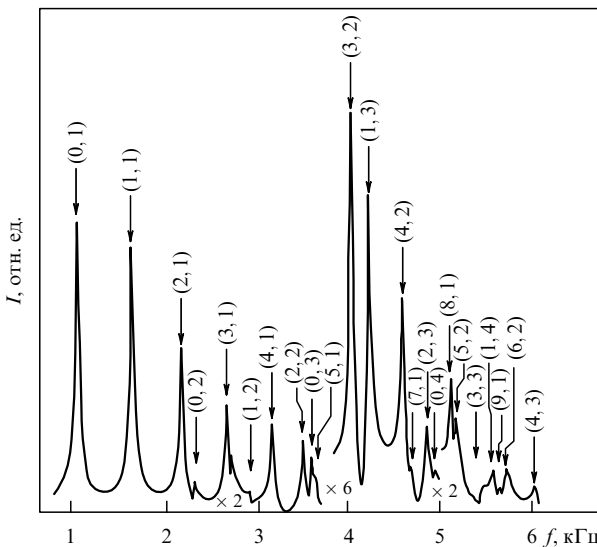


Рис. 2. Спектр колебаний свободно подвешенной пленки смектика ВВОА толщиной 4850 \AA , радиусом $R = 0,4 \text{ см}$ при температуре 45°C и давлении 40 мторр . Числа в круглых скобках (n, m) означают m -й корень функции Бесселя n -го порядка. Стрелками указаны рассчитанные положения пиков при использовании $\gamma = 27 \text{ дин см}^{-1}$ в качестве подгоночного параметра [23].

Набор собственных частот закрепленной пленки находится из того же уравнения (3.6), что и для свободно подвешенной. В результате получаем

$$\omega_{\pm}^{(l)} = -i \frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \pm \left[\frac{4B}{\rho d^2} \sin^2 \frac{(2l-1)\pi}{2(2N-1)} + \frac{4\gamma q_{\perp}^2}{(2N-1)\rho d} \cos^2 \frac{(2l-1)\pi}{2(2N-1)} - \frac{\eta_3^2 q_{\perp}^4}{4\rho^2} \right]^{1/2}. \quad (3.29)$$

При значениях $q_{\perp}^2 < \pi\sqrt{B}/(\eta_3 Nd)$ все собственные движения пленки являются колебательными. С возрастанием q_{\perp} так же, как в свободно подвешенных пленках, все моды, начиная с первой, последовательно становятся релаксационными. Существенной особенностью динамики закрепленной пленки является отсутствие акустической моды и относительно слабое влияние поверхностного натяжения на динамику пленки, которая в основном определяется объемными силами.

Анализ нормальных колебаний закрепленных пленок показывает, что они не разделяются на оптические и акустические. Во всех колебаниях происходит смещение центра масс пленки, и для всех мод частота колебаний остается конечной при $q \rightarrow 0$.

Амплитуды смещений слоев в нормальных колебаниях смектических пленок, закрепленных на плоской поверхности, по-прежнему даются выражением (3.20) с той лишь разницей, что N -й слой остается неподвижным.

4. Континуальная модель

4.1. Сопоставление континуальной и дискретной моделей

В рамках континуальной модели пленка несжимаемого жидкого кристалла рассматривается как сплошная среда со свободной энергией (2.1), (2.2). Динамика смещений слоев описывается уравнением [12]

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \eta_3 \Delta_{\perp} \frac{\partial u}{\partial t} + B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K \Delta_{\perp}^2 u, \quad (4.1)$$

с граничными условиями на поверхностях пленки

$$-\gamma \Delta_{\perp} \left[u \left(\mathbf{r}_{\perp}, z = \pm \frac{L}{2}, t \right) \right] \pm B \frac{\partial u(\mathbf{r}_{\perp}, z = \pm L/2, t)}{\partial z} = 0. \quad (4.2)$$

В уравнении (4.1) не учитывается эффект просачивания, который, как было показано в [6, 11, 27], практически не оказывает влияния на смещения слоев. Граничное условие (4.2) записано в предположении, что диссипативными процессами на поверхностях можно пренебречь, и оно имеет смысл баланса упругих сил.

После перехода к фурые-представлению по времени t и поперечной переменной \mathbf{r}_{\perp} из (4.1) и (4.2) находим собственные частоты колебаний пленки

$$\omega_{\pm} = -\frac{i\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \pm \sqrt{\frac{\lambda B}{\rho} + \frac{K q^4}{\rho} - \frac{\eta_3^2 q_{\perp}^4}{4\rho^2}}, \quad (4.3)$$

где λ — собственные числа задачи Штурма–Лиувилля для уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \lambda u = 0$$

с граничными условиями

$$B \frac{\partial u(z = \pm L/2)}{\partial z} \pm \gamma q_{\perp}^2 u \left(z = \pm \frac{L}{2} \right) = 0.$$

Уравнение, определяющее собственные числа λ , имеет вид [11, 12]

$$\operatorname{tg}(w\beta) = \frac{2\beta}{\beta^2 - 1}, \quad (4.4)$$

где

$$\beta^2 = \lambda \frac{B^2}{\gamma^2 q_{\perp}^4}, \quad w = \frac{\gamma L q_{\perp}^2}{B}. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.4) имеет бесконечное число вещественных положительных корней, которые могут быть получены численно. Формула (4.4) при этом определяет спектр собственных частот пленки.

Для случаев $q_{\perp}^2 \ll B/(\gamma L)$ и $q_{\perp}^2 \gg B/(\gamma L)$ могут быть найдены приближенные решения уравнения (4.4). В частности, для наиболее интересного случая малых волновых чисел континуальная модель приводит к следующему бесконечному набору собственных частот:

$$\omega_1^{\pm} = -i \frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \pm \frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \sqrt{\frac{4\rho}{\eta_3^2} \left[K + \frac{\gamma^2}{B} \left(\frac{2B}{\gamma L q_{\perp}^2} - \frac{1}{3} \right) \right]} - 1,$$

$$\omega_l^{\pm} = -i \frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \pm \frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \sqrt{\frac{4\rho}{\eta_3^2} \left[K + \frac{\gamma^2}{B} \left(\frac{\pi B(l-1)}{\gamma L q_{\perp}^2} + \frac{2}{\pi(l-1)} \right)^2 \right]} - 1,$$

$$l = 2, 3, 4, \dots$$

Отметим, что континуальный и дискретный подходы к описанию динамики пленок представляются существенно различными. Действительно, в континуальном подходе не учитывается дискретный характер смектиков, т.е. в этом подходе среди параметров пленки нет межслоевого расстояния d , что формально делает этот подход некорректным для описания тонких пленок. В дискретном подходе слоистая структура пленки учитывается в явном виде, поэтому этот подход особенно удобен при описании свойств именно тонких пленок. Для описания динамики пленки континуальный и дискретный подходы используют различные уравнения и граничные условия и существенно различные методы их решения. Тем не менее во многих случаях результаты, даваемые этими подходами, практически совпадают. Как отмечалось в [12], причина этого заключается в том, что несмотря на внешнее различие уравнений между ними нетрудно найти соответствие.

Для сопоставления обоих подходов покажем, как из уравнений движения континуальной модели получаются уравнения дискретного подхода. В континуальной модели динамика пленки описывается уравнением (4.1) с граничными условиями (4.2) на поверхности пленки. Разобьем пленку по оси z на $N+1$ интервалов толщиной d и заменим производные по переменной z их дискретными аналогами. Тогда из уравнения (4.1) получаем

систему уравнений

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_N}{\partial t^2} &= \eta_3 \Delta_{\perp} \frac{\partial u_n}{\partial t} + B \frac{u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}}{d^2} - K \Delta_{\perp}^2 u_n, \\ & n = 1, 2, \dots, N, \\ \frac{u_{N+1} - u_N}{d} - \frac{\gamma}{B} \Delta_{\perp} u_N &= 0, \\ \frac{u_1 - u_0}{d} + \frac{\gamma}{B} \Delta_{\perp} u_1 &= 0. \end{aligned}$$

Если использовать последние два равенства для исключения u_{N+1} и u_0 , то для смещений u_1, u_2, \dots, u_N получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} &= \eta_3 \Delta_{\perp} \frac{\partial u_1}{\partial t} + B \frac{u_2 - 2u_1}{d^2} - K \Delta_{\perp}^2 u_1 + \frac{B}{d^2} u_1 + \frac{\gamma}{d} \Delta_{\perp} u_1, \\ \rho \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} &= \eta_3 \Delta_{\perp} \frac{\partial u_n}{\partial t} + B \frac{u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}}{d^2} - K \Delta_{\perp}^2 u_n, \\ & n = 2, 3, \dots, N-1, \\ \rho \frac{\partial^2 u_N}{\partial t^2} &= \eta_3 \Delta_{\perp} \frac{\partial u_N}{\partial t} + B \frac{u_{N-1} - 2u_N}{d^2} - K \Delta_{\perp}^2 u_N + \\ & + \frac{B}{d^2} u_N + \frac{\gamma}{d} \Delta_{\perp} u_N. \end{aligned}$$

Если считать, что N — число слоев в пленке, а d — равновесное расстояние между смектическими слоями, то эта система уравнений совпадает с системой (3.2), которая является исходной для дискретного подхода.

Сравнение собственных частот, получаемых из дискретной (3.10) и континуальной (4.3) моделей, показывает, что для акустической моды получаются практически совпадающие результаты. С ростом номера моды возникает небольшое различие в значениях собственных частот, даваемых обеими моделями.

4.2. Поверхностные колебания

Особенности структуры смектических жидких кристаллов проявляются в их поверхностных свойствах. Как известно, в твердых телах, где основная роль принадлежит объемным силам, поверхностные колебания представляют собой упругие волны [3]. В жидкостях, где существенную роль играет поверхностное натяжение, движение поверхности представляет собой либо капиллярные волны, либо затухающие движения, обусловленные вязкими напряжениями [28]. Поскольку смектики занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллическими твердыми телами, в поверхностных движениях могут проявляться те и другие свойства.

При описании поверхностных движений смектиков их можно рассматривать как несжимаемые. Кроме того, как отмечалось выше, можно пренебречь эффектом просачивания, т.е. $v_z = \partial u / \partial t$. В этом случае поверхностные колебания определяются системой уравнений движения [3, 28]

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} &= 0, \\ \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} &= -\partial_i p + \partial_j \sigma'_{ij} + \left[B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^2 u \right] \delta_{iz}, \quad i = x, z, \\ v_z &= \frac{\partial u}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.6)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow -\infty} v_i &= 0, \quad i = x, z, \\ -K \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + \eta_3 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) &= 0, \\ p^{\text{ext}} - p + B \frac{\partial u}{\partial z} + (\eta_1 - \eta_2 + \eta_4 - 2\eta_5) \frac{\partial v_z}{\partial z} - \gamma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} &= 0, \end{aligned} \quad (4.7)$$

которые соответственно являются условиями затухания поверхностной волны в глубину, равенства нулю касательной составляющей тензора напряжений $\sigma_{xz} = 0$ и условием компенсации скачка нормальной компоненты тензора напряжений капиллярными силами на поверхности.

Здесь предполагается, что в равновесии смектический жидкий кристалл занимает полупространство $z \leq 0$, движение поверхностной волны однородно вдоль оси y и происходит в плоскости xz . Функция ζ описывает смещение свободной поверхности, p — давление.

Решение системы уравнений (4.6), (4.7) удобно искать в виде плоских волн

$$\exp(q_z z + iq_{\perp} x - i\omega t).$$

Тогда условие существования ненулевого решения системы (4.6) имеет вид [6, 29]

$$\begin{aligned} i\omega \tau_M S^4 + \left[1 - i\omega \tau_M \left(2 + \frac{\eta'}{\eta_3} \right) - \frac{\omega^2}{c_2^2 q^2} \right] S^2 - \\ - \left(\lambda^2 q^2 - i\omega \tau_M - \frac{\omega^2}{c_2^2 q^2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} S &= \frac{q_z}{q_{\perp}}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}, \\ \eta' &= \eta_1 + \eta_2 - 4\eta_3 - 2\eta_5 + \eta_4, \\ \tau_M &= \frac{\eta_3}{B}; \end{aligned}$$

максвелловское время релаксации, $c_2 = \sqrt{B/\rho}$ — характерная скорость второго звука в смектике А.

Уравнение (4.8) при заданных q_{\perp} и ω позволяют определять S и, следовательно, закон убывания поверхностной волны вглубь. Поскольку убывающим решениям соответствуют только два из четырех корней уравнения (4.8), $\text{Re } S_{1,2} > 0$, смещение u в поверхностной волне можно представить в виде

$$u = \exp(iq_{\perp} x - i\omega t) [u_1 \exp(S_1 q_{\perp} z) + u_2 \exp(S_2 q_{\perp} z)]. \quad (4.9)$$

Тогда граничные условия (4.7) приобретают вид

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^2 [\eta_3 \omega (S_k^2 + 1) + iKq^2] q u_k &= 0, \\ \sum_{k=1}^2 \left\{ B S_k q + \gamma q^2 - \right. \\ \left. - [\omega \rho + i\eta_3 (3 - S_k^2) q^2 + i\eta' q^2] \frac{\omega S_k}{q} \right\} u_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\sum_{k=1}^2 \left\{ B S_k q + \gamma q^2 - [\omega \rho + i\eta_3 (3 - S_k^2) q^2 + i\eta' q^2] \frac{\omega S_k}{q} \right\} u_k = 0. \quad (4.11)$$

Они являются системой уравнений, определяющей соотношения между амплитудами мод, соответствующих корням S_1 и S_2 . Условие существования ненулевых решений системы (4.10), (4.11) дает дисперсионное уравнение, связывающее q_{\perp} и ω . Оно анализировалось в работах [6, 11] для смектического слоя и в [29] для полубесконечной среды.

В области частот $|\omega| \ll 1/\tau_M$ существуют нормальные колебания поверхности с законом дисперсии

$$\omega = \pm c_2 q_{\perp} - i \sqrt{\frac{\eta_3 c_2}{8\rho}}. \quad (4.12)$$

Компонента q_z , определяющая затухание поверхностных волн в глубь среды, находится из соотношения

$$q_z^4 = i \frac{\omega \rho}{\eta_3} q_{\perp}^2. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.12) соответствует волнам, аналогичным волне Рэлея на поверхности изотропного твердого тела. Эта волна существенно отличается от волны второго звука, существующей в объемной фазе смектика [30]. Во-первых, она распространяется вдоль смектических слоев, что невозможно для волны второго звука в объемной фазе, во-вторых, скорость поверхностных волн $c_2 = \sqrt{B/\rho}$ в два раза превосходит максимальное значение скорости волны второго звука.

На частотах $|\omega| \sim 1/\tau_M$ происходит переход от колебательного режима к релаксационному. При $|\omega| \gg 1/\tau_M$ поверхностное движение становится чисто релаксационным с законом дисперсии

$$\omega = -i \frac{4\eta_3 q_{\perp}^2}{3\rho}. \quad (4.14)$$

В глубину эти моды затухают как в обычных изотропных жидкостях:

$$q_{z,1} = q_{\perp}, \quad q_{z,2} = q_{\perp} \sqrt{1 - i \frac{\omega \rho}{\eta_3 q_{\perp}^2}}. \quad (4.15)$$

Для ограниченных образцов, исследовавшихся в [6], были обнаружены два основных типа поверхностных движений. Один из них представляет собой поперечную звуковую волну с законом дисперсии таким же, как в тонких пленках (3.16), (3.17). Вторая мода является аналогом первого из оптических колебаний, в котором поверхности образца движутся в противоположных направлениях. Закон дисперсии этой моды имеет вид [6]

$$\omega = \frac{2\pi^2 \sqrt{KB}}{\eta_3 L \sqrt{(K/B) L^2 q_{\perp}^4 + 4\pi^2 (K\rho/\eta_3^2)}}. \quad (4.16)$$

При $q \rightarrow 0$ эта формула переходит в (3.16), (3.17) для моды с $l=2$. Обратим внимание на то, что в полубесконечном образце эти типы движения отсутствуют, а поверхностные колебания аналогичны движениям поверхностных слоев в пленке на подложке.

В последнее время к исследованию поверхностных колебаний в жидкостях проявляется значительный интерес [31–35]. Наиболее подробно исследовались спектры поверхностных колебаний растворов полимеров, где имеется возможность, изменяя концентрацию раствора, на много порядков изменять зависящую от частоты сдвиговую вязкость, т.е. вязкоупругие свойства систе-

мы, практически не меняя при этом поверхностное натяжение γ . Поверхностные колебания изучались оптическими методами по спектральному составу рассеянного света [31–35] и путем возбуждения поверхностных волн внешней силой [34].

Экспериментально было обнаружено, что с ростом концентрации полимера и соответственно комплексной сдвиговой вязкости происходит переход от режима капиллярных волн к режиму упругих волн Рэлея. Этот переход иллюстрируется рис. 3, на котором показана частотная зависимость интенсивности рассеянного света при разных концентрациях. При малых концентрациях наблюдается четко выраженный пик на частоте $\omega_c = (\gamma q^3/\rho)^{1/2}$, положение которого определяется поверхностным натяжением и поэтому не меняется. Этот пик соответствует капиллярным волнам. При повышении концентрации пик начинает смещаться в сторону высоких частот, хотя γ не меняется. Такое поведение свидетельствует о переходе от капиллярных волн к волнам Рэлея с законом дисперсии $\omega = c_E q$, где c_E — скорость волн Рэлея, которая зависит от вязкоупругих свойств системы.

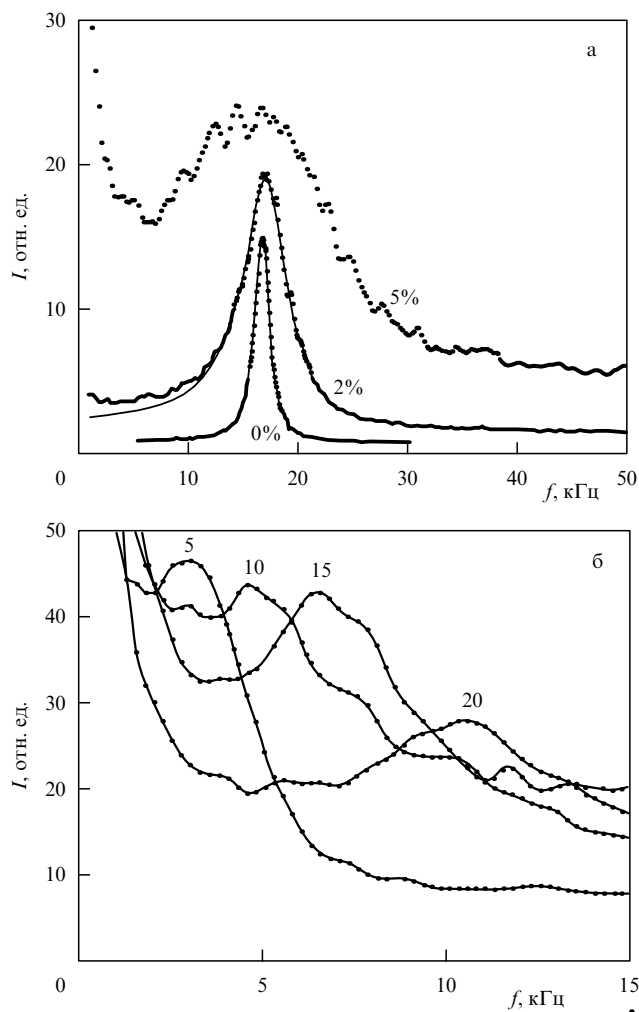


Рис. 3. Спектральная интенсивность света, рассеянного поверхностными флуктуациями, для раствора полиизобутилена в гексане при весовых концентрациях: (а) 0, 2, 5 % и величине вектора рассеяния $q = 742,5 \text{ см}^{-1}$; (б) 5, 10, 15, 20 % и величине вектора рассеяния $q = 247,5 \text{ см}^{-1}$. Сплошные линии на (а) соответствуют описанию колебаний поверхности чисто капиллярными волнами [31].

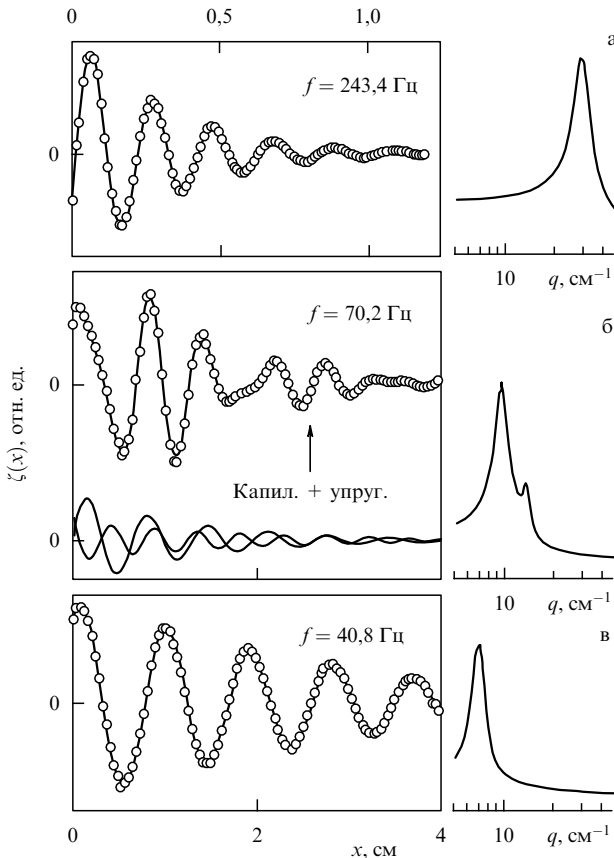


Рис. 4. Переход от чисто капиллярных волн (а) к чисто рэлеевским (в) при уменьшении частоты возбуждающей силы. Оба типа колебаний наблюдаются на частоте 70,2 Гц (б). Справа показаны фурье-образы наблюдающихся колебаний [34].

В работе [34] наблюдали переход от упругих волн к капиллярным в геле при увеличении частоты внешней возбуждающей силы. Интересно отметить, что при этом удалось наблюдать одновременно оба типа движений. Этот переход иллюстрирует рис. 4. При оптических исследованиях помимо капиллярной волны и волн Рэлея наблюдалась релаксационная мода, природа которой пока не выяснена.

Для поверхностей смектических жидких кристаллов такие исследования до сих пор не проводились, хотя, несомненно, они представляют большой интерес, поскольку позволили бы получить обширную информацию об упругих и вязких свойствах смектиков.

5. Тепловые флуктуации смектических пленок

5.1. Свободно подвешенные пленки

Спектральные плотности флуктуаций смещений смектических слоев могут быть найдены с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы (ФДТ) [36]. С этой целью к выражению (3.1) для свободной энергии добавим член

$$F_{\text{ext}} = - \int \sum_{n=1}^N u_n(\mathbf{r}_\perp, t) f_n(\mathbf{r}_\perp, t) d\mathbf{r}_\perp, \quad (5.1)$$

связанный с внешними силами $f_n(\mathbf{r}_\perp, t)$, $n = 1, 2, \dots, N$, действующими на каждый слой и имеющими размерность давления. В результате при составлении уравнений движения пленки к упругой силе, действующей на n -й слой, добавляется дополнительное слагаемое

$$-\frac{1}{d} \frac{\delta F_{\text{ext}}}{\delta u_n} = f_n.$$

Тогда система уравнений движения свободно подвешенной пленки примет вид

$$\hat{A}\mathbf{u} = -\frac{d}{B} \mathbf{f}. \quad (5.2)$$

Решая эту систему, получаем

$$\mathbf{u} = \hat{\chi} \mathbf{f}, \quad (5.3)$$

где матрица восприимчивости $\hat{\chi}$ дается выражением [4, 19]

$$\begin{aligned} \chi_{nm} = \chi_{mn} = & (-1)^{n+m+1} \frac{d}{B} \times \\ & \times \frac{[U_{m-1}(x) + (1-\alpha)U_{m-2}(x)]}{U_N(x) + 2(1-\alpha)U_{N-1}(x) + (1-\alpha)^2 U_{N-2}(x)} \times \\ & \times [U_{N-n}(x) + (1-\alpha)U_{N-n-1}(x)], \end{aligned} \quad (5.4)$$

где

$$m, n = 1, 2, \dots, N, \quad n \geq m.$$

Согласно ФДТ спектральные плотности флуктуаций смещений имеют вид

$$\langle u_n(\mathbf{q}_\perp) u_m(-\mathbf{q}_\perp) \rangle_\omega = i \frac{k_B T}{\omega} [\chi_{nm}^*(\mathbf{q}_\perp, \omega) - \chi_{nm}(\mathbf{q}_\perp, \omega)]. \quad (5.5)$$

Для вычисления пространственных корреляционных функций $\langle u_n(\mathbf{r}_\perp) u_m(\mathbf{0}) \rangle$ свободно подвешенной пленки удобно использовать представление для свободной энергии в матричной форме

$$F = \frac{1}{2} \int \sum_{n,m=1}^N u_n(\mathbf{q}_\perp) M_{nm} u_m(-\mathbf{q}_\perp) \frac{d\mathbf{q}_\perp}{(2\pi)^2}, \quad (5.6)$$

где матрица \hat{M} пропорциональна матрице \hat{A} (3.5) при нулевой частоте:

$$\hat{M} = -\frac{B}{d} \hat{A}(\omega = 0). \quad (5.7)$$

Тогда пространственная корреляционная функция имеет вид

$$\langle u_n(\mathbf{r}_\perp) u_m(\mathbf{0}) \rangle = \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \int (\hat{M}^{-1})_{nm} \exp(i\mathbf{q}_\perp \mathbf{r}_\perp) d\mathbf{q}_\perp. \quad (5.8)$$

Интегрирование по q_\perp выполняется в пределах $2\pi/L_s < q_\perp < 2\pi/a$, где L_s — линейный размер поверхности пленки, a — диаметр молекулы.

Обратная матрица \hat{M}^{-1} совпадает с матрицей восприимчивостей на нулевой частоте:

$$\hat{M}^{-1} = \hat{\chi}(\omega = 0). \quad (5.9)$$

В области малых значений волновых чисел, $q_{\perp} \rightarrow 0$, все элементы матрицы \hat{M}^{-1} становятся одинаковыми:

$$(\hat{M}^{-1})_{nm} \approx \frac{1}{2\gamma q_{\perp}^2}. \quad (5.10)$$

При больших значениях q_{\perp} все элементы матрицы быстро убывают:

$$(\hat{M}^{-1})_{nm} \sim \frac{1}{q_{\perp}^{4(|n-m|+1)}}. \quad (5.11)$$

На рисунке 5 показаны результаты расчетов квадратов смещений слоев $\langle u_n^2 \rangle$ в пленках разных толщин в зависимости от номера слоя [4]. Видно, что средние тепловые смещения слоев в пленках составляют примерно 10–15% от межслоевого расстояния. При этом для типичных параметров жидкого кристалла флуктуации поверхностных слоев подавляются силами поверхностного натяжения. Расчеты показывают, что для внутренних слоев корреляционная функция $\langle u_n(0) u_m(0) \rangle$ с ростом $|n-m|$ спадает намного резче, чем для внешних. Было обнаружено, что на больших расстояниях закон спада корреляционных функций $\langle u_n(0) u_m(\mathbf{r}_{\perp}) \rangle$ не зависит от номеров слоев n и m , при этом типичная корреляционная длина порядка $10a$, где a — молекулярный диаметр.

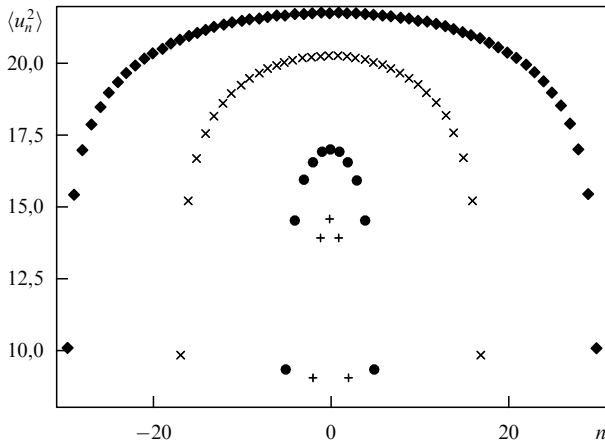


Рис. 5. Рассчитанная зависимость среднего квадрата флуктуации смещения смектического слоя от его номера n в пленках разной толщины. Середине пленки соответствует $n = 0$. Сверху вниз представлены данные для пленок, содержащих: 61, 35, 11, 5 слоев. При расчетах было принято $B = 2,5 \times 10^7$ дин см^{-2} , $K = 10^{-6}$ дин, $\gamma = 30$ дин см^{-1} [4].

5.2. Пленки на подложке

Для пленок на подложке матрица восприимчивости $\hat{\chi}$ находится так же, как и для свободно подвешенных пленок:

$$\chi_{nm} = \chi_{mn} = (-1)^{n+m+1} \frac{d}{B} \times \frac{[U_{m-1}(x) + (1-\alpha)U_{m-2}(x)]U_{N-n-1}(x)}{U_{N-1}(x) + (1-\alpha)U_{N-2}(x)}, \quad (5.12)$$

$$n \geq m, \quad n, m = 1, 2, \dots, N-1.$$

В статическом случае пространственные корреляционные функции могут быть найдены с помощью формул

(5.8)–(5.12). Существенно, что в этом случае интегрирование в (5.8) можно выполнить в пределах от 0 до ∞ , поскольку, в отличие от (5.10), в закрепленных пленках все элементы матрицы \hat{M}^{-1} остаются конечными:

$$(\hat{M}^{-1})_{nm}(0) = \frac{d}{B} (N-m), \quad (5.13)$$

$$n \geq m, \quad n, m = 1, 2, \dots, N-1,$$

$$(\hat{M}^{-1})_{nm} = (\hat{M}^{-1})_{mn}.$$

При $q_{\perp} \rightarrow \infty$ матричные элементы, как и для случая свободно подвешенных пленок, быстро убывают (5.11).

Расчеты зависимости квадрата флуктуаций $\langle |u_n(0)|^2 \rangle$ от номера слоя в пленках разных толщин показывают, что влияние закрепленного слоя глубоко распространяется в глубь пленки. Пространственная корреляционная функция $\langle u_n(\mathbf{r}_{\perp}) u_m(0) \rangle$ в закрепленных пленках, в отличие от свободно подвешенных пленок, быстро убывает.

Любая реальная поверхность обладает шероховатостью, которая меняется на характерной длине ζ . Особенность смектика состоит, в частности, в большой глубине проникновения слабых модуляций поверхности в глубь смектика. Глубину проникновения l можно оценить как $l \sim \zeta^2 \sqrt{B/K}$ [1, 2]. В работе [38] при описании корреляционных свойств смектических пленок на подложке учитывались как тепловые флуктуации, так и шероховатость подложки, вклады которых считались независимыми. Вклад шероховатости подложки в корреляционную функцию можно найти, исходя из распределения смещений в смектической пленке при заданном распределении смещений на подложке. Для этого сначала удобно решить уравнение Эйлера–Лагранжа для смещений внутри пленки

$$B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K q_{\perp}^4 u = 0 \quad (5.14)$$

при заданных смещениях поверхностей $u_+(\mathbf{q}_{\perp})$ и $u_-(\mathbf{q}_{\perp})$, где знаки плюс и минус относятся соответственно к свободной поверхности ($z = L/2$) и к подложке ($z = -L/2$, L — толщина пленки). Решение уравнения (5.14) имеет вид [7, 38]

$$u(\mathbf{q}_{\perp}, z) = p_+(\mathbf{q}_{\perp}, z) u_+(\mathbf{q}_{\perp}) + p_-(\mathbf{q}_{\perp}, z) u_-(\mathbf{q}_{\perp}), \quad (5.15)$$

где

$$p_{\pm}(\mathbf{q}_{\perp}, z) = \pm \frac{\sinh[\lambda q_{\perp}^2 (z \pm L/2)]}{\sinh(\lambda q_{\perp}^2 L)}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}. \quad (5.16)$$

Вклад в свободную энергию искажения за счет поверхностных смещений равен [7, 38]

$$F_{\mathbf{q}_{\perp}} = \frac{1}{2} q_{\perp}^2 \left\{ \gamma'_+ u_+^2(\mathbf{q}_{\perp}) + \gamma'_- u_-^2(\mathbf{q}_{\perp}) + \frac{\sqrt{BK}}{\sinh(\lambda q_{\perp}^2 L)} \times \right. \\ \left. \times \left[u_+^2(\mathbf{q}_{\perp}) + u_-^2(\mathbf{q}_{\perp}) \right] \cosh(\lambda q_{\perp}^2 L) - 2u_+(\mathbf{q}_{\perp}) u_-(\mathbf{q}_{\perp}) \right\}, \quad (5.17)$$

где коэффициенты $\gamma'_{\pm} = \gamma_{\pm} + K_{\pm} q_{\perp}^2$ играют роль поверхностных натяжений. Поскольку только на нижней поверхности распределение смещений задается шероховатостями подложки, распределение смещений свобод-

ной поверхности можно найти, минимизируя функцию $F_{\mathbf{q}_\perp}$ по аргументу $u_+(\mathbf{q}_\perp)$. Это позволяет выразить смещения свободной поверхности через смещения на подложке:

$$u_+(\mathbf{q}_\perp) = s(\mathbf{q}_\perp) u_-(\mathbf{q}_\perp), \quad (5.18)$$

где

$$s(\mathbf{q}_\perp) = \frac{1}{v_+ \sinh(\lambda q_\perp^2 L) + \cosh(\lambda q_\perp^2 L)}, \quad v_\pm = \frac{\gamma'_\pm}{\sqrt{BK}}.$$

Формулы (5.15), (5.16), (5.18) позволяют получить выражение для смещений во всей смектической пленке при смещениях нижнего граничного слоя, заданных шероховатостью подложки

$$u(\mathbf{q}_\perp, z) = y(\mathbf{q}_\perp, z) u_-(\mathbf{q}_\perp), \quad (5.19)$$

где

$$y(\mathbf{q}_\perp, z) = p_+(\mathbf{q}_\perp, z) s(\mathbf{q}_\perp) + p_-(\mathbf{q}_\perp, z). \quad (5.20)$$

Формула (5.19) позволяет выразить пространственную корреляционную функцию в объеме смектической пленки через корреляционную функцию шероховатостей подложки $G_-(\mathbf{q}_\perp)$:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}_\perp, z, z_1) &= \langle u(\mathbf{q}_\perp, z) u^*(\mathbf{q}_\perp, z_1) \rangle = \\ &= y(\mathbf{q}_\perp, z) y(\mathbf{q}_\perp, z_1) G_-(\mathbf{q}_\perp). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Для G_- была использована фрактальная корреляционная функция [39], которая в координатном представлении имеет вид

$$G_-(\mathbf{r}_\perp) = \langle u_-(\mathbf{r}_\perp) u_-(0) \rangle = \sigma_-^2 \exp \left[- \left(\frac{r_\perp}{\zeta} \right)^{2H} \right], \quad (5.22)$$

где σ_- — характерная амплитуда шероховатости, ζ — радиус корреляции шероховатости в плоскости подложки, H — параметр, характеризующий форму шероховатости.

Расчеты показывают, что при удалении от подложки вклад тепловых флуктуаций возрастает. Их абсолютная величина зависит от упругой постоянной B . В обычных термотропных смектиках $B \sim 10^7$ эрг см $^{-3}$ [1]. В этом случае вклад тепловых флуктуаций может быть сравним со вкладом шероховатости. В пленках смектиков с большими значениями $B \sim 2,5 \times 10^9$ эрг см $^{-3}$ [38] вклад тепловых флуктуаций становится пренебрежимо мал.

6. Рассеяние рентгеновских лучей в смектической пленке

6.1. Интенсивность рассеянного излучения

Эффективным методом исследования статических и динамических свойств смектических пленок является рассеяние рентгеновских лучей [4, 6–20, 39–50]. В первом борновском приближении интенсивность рассеянного пленкой рентгеновского излучения пропорциональна корреляционной функции электронной плотности:

$$I(\mathbf{q}) \sim \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (6.1)$$

где \mathbf{q} — вектор рассеяния. Электронная плотность в смектической пленке имеет вид

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}_\perp, z) &= \rho_s \sum_{n=1}^N \rho_M(z - nd - u_n(\mathbf{r}_\perp, t)) = \\ &= \rho_s \sum_{n=1}^N \int \rho_M(z_1) \delta(z_1 - z + nd + u_n(\mathbf{r}_\perp, t)) dz_1, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где ρ_s — поверхностная плотность молекул в смектическом слое, ρ_M — линейная электронная плотность в молекуле. Переходя в (6.2) к спектру Фурье, для корреляционной функции из (6.1) получаем

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle &= \rho_s^2 \sum_{n,m=1}^N \int d\mathbf{r}_\perp \exp(-i\mathbf{q}_\perp \mathbf{r}_\perp) \int dz_1 \rho_M(z_1) \times \\ &\times \int dz_2 \rho_M(z_2) \int dz' \exp(-iq_z z') \times \\ &\times \int dz'' \exp(-iq_z z'') \left\langle \delta(z' - z_1 - nd - u_n(\mathbf{r}_\perp)) \times \right. \\ &\left. \times \delta(z'' - z_2 - nd - u_m(0)) \right\rangle, \end{aligned} \quad (6.3)$$

где $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_\perp, q_z)$. После интегрирования δ -функций получаем

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle &= \rho_s^2 \sum_{n,m=1}^N \int d\mathbf{r}_\perp \exp(-i\mathbf{q}_\perp \mathbf{r}_\perp) \times \\ &\times \int dz_1 \rho_M(z_1) \int dz_2 \rho_M(z_2) \times \\ &\times \left\langle \exp(-iq_z(z_1 - z_2 + (n-m)d + u_n(\mathbf{r}_\perp) - u_m(0))) \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.4)$$

В гауссовом приближении по флуктуациям смещений слоев среднее значение от экспоненциальной функции легко вычисляется [36]. В результате получаем

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle &= \rho_s^2 |\rho_M(q_z)|^2 \sum_{n,m=1}^N \exp(-iq_z(n-m)d) \times \\ &\times \int \exp(-i\mathbf{q}_\perp \mathbf{r}_\perp) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{q_z^2}{2} \langle (u_n(\mathbf{r}_\perp) - u_m(0))^2 \rangle\right) d\mathbf{r}_\perp. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Учитывая пространственную однородность флуктуаций смещений слоев и выполняя интегрирования по углам между \mathbf{q}_\perp и \mathbf{r}_\perp , для корреляционной функции электронной плотности имеем

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle &= 2\pi \rho_s^2 |\rho_M(q_z)|^2 \sum_{n,m=1}^N \exp(-iq_z(n-m)d) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{q_z^2}{2} (\langle u_n^2(0,0) \rangle + \langle u_m^2(0,0) \rangle)\right) \times \\ &\times G_{nm}(q_\perp, q_z), \end{aligned} \quad (6.6)$$

где

$$\begin{aligned} G_{nm}(q_z, \mathbf{q}_\perp, t) &= \int_0^L r_\perp J_0(q_\perp r_\perp) \times \\ &\times \exp\left(q_z^2 \langle u_n(r_\perp, t) u_m(0,0) \rangle\right) dr_\perp. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Здесь $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка.

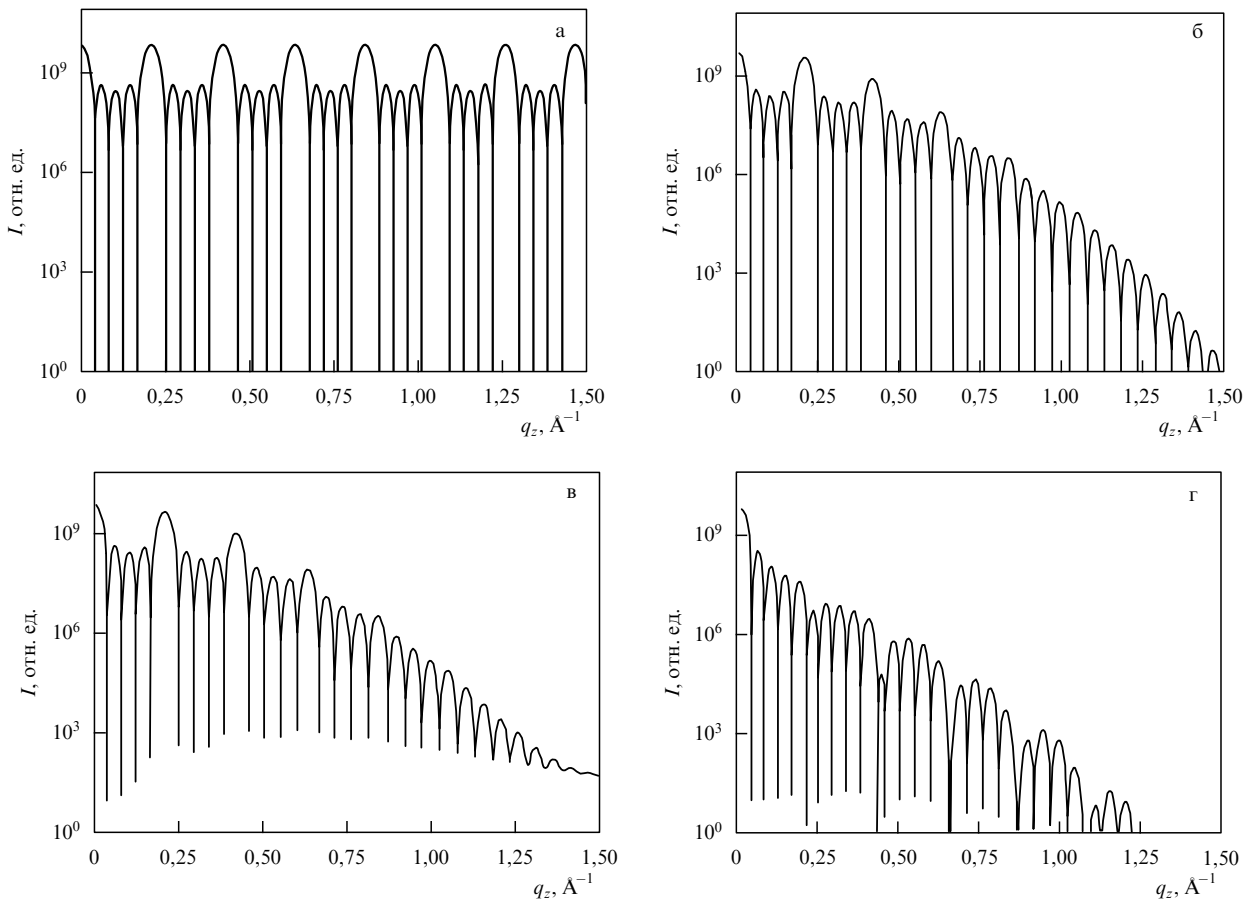


Рис. 6. Рассчитанная интенсивность рентгеновского излучения, зеркально отраженного пятислоевой свободно подвешенной пленкой смектика А, в зависимости от величины вектора рассеяния. Расчеты проведены с учетом: (а) лишь конечности толщины пленки; (б) конечности толщины пленки и флуктуаций смещений слоев; (в) конечности толщины пленки, флуктуаций смещений слоев и корреляций между смещениями различных слоев; (г) формфактор молекулы и всех, перечисленных выше факторов [4].

Формула (6.6) описывает угловую зависимость интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного смектической пленкой. Обычно экспериментально изучается зеркальное рассеяние с $\mathbf{q}_\perp = 0$ или диффузное рассеяние в зависимости от \mathbf{q}_\perp в окрестности брэгговского пика, чаще всего первого порядка, $q_z = 2\pi/d$. В первом случае исследуется регулярная структура пленки, а во втором — спектры неоднородностей, обусловленные тепловыми шумами и дефектами структуры. При расчете диффузного рассеяния удобно в выражении (6.7) вычесть единицу из экспоненты, поскольку при $L \rightarrow \infty$ это не влияет на результат при $\mathbf{q}_\perp \neq 0$ и в то же время обеспечивает убывание подинтегральной функции при $\mathbf{r}_\perp \rightarrow \infty$ [37, 38].

На рисунке 6 показано влияние отдельных физических факторов на угловую зависимость зеркального рассеяния рентгеновского излучения на примере пятислоевой свободно подвешенной пленки. Рисунок 6а соответствует рассеянию на ограниченной системе плоских слоев без учета флуктуационных смещений и зависимости от молекулярного формфактора $|\rho_M(q_z)|^2$ от q_z . Видно, что между соседними брэгговскими пиками, которые в два раза шире остальных, имеется $N - 2$ вторичных пиков. Если дополнительно учесть среднеквадратичные флуктуации смещений слоев, то получим зависимость интенсивности рассеянного излучения от q_z , представленную на рис. 6б. Учет пространственных корреляций смещений

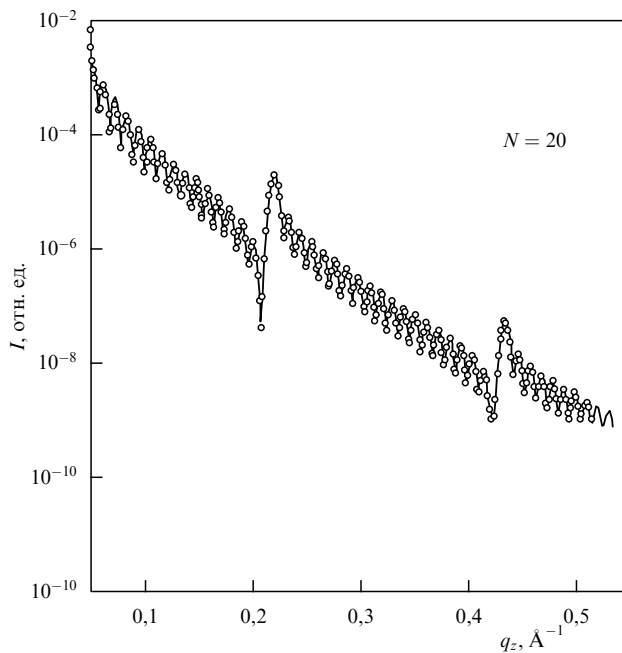


Рис. 7. Угловая зависимость зеркального рассеяния рентгеновских лучей на 20-слоевой свободно подвешенной пленке смектика А [10].

слоев и молекулярного формфактора приводит к распределению интенсивности рассеянного излучения, представленному на рис. 6в, г [4].

Результаты измерения угловой зависимости интенсивности зеркального отражения рентгеновского излучения от свободно подвешенной 20-слоевой пленки представлены на рис. 7.

6.2. Влияние тепловых флуктуаций на форму брэгговских пиков

Проанализируем влияние тепловых смещений слоев на форму брэгговских пиков. Этот вопрос детально изучался теоретически в работах [11, 14, 15, 51] и экспериментально в работах [52–55] для толстых образцов смектиков. В этом случае рассмотрение удобно провести в рамках континуальной модели. Тогда последний сомножитель в формуле (6.5) становится непрерывной функцией от z и записывается в виде

$$G_{\text{bulk}}(z, \mathbf{r}_{\perp}) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} q_z^2 \langle [u(z, \mathbf{r}_{\perp}) - u(0, 0)]^2 \rangle \right\}. \quad (6.8)$$

Корреляционную функцию в показателе экспоненты в (6.8) можно вычислить, если разложить ее в трехмерный спектр Фурье и воспользоваться выражениями для фурье-компонент флуктуаций смещений в объеме [53]:

$$g(z, \mathbf{r}_{\perp}) = \langle [u(z, \mathbf{r}_{\perp}) - u(0, 0)]^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^3 B} \int_0^{\infty} dq_z \int d\mathbf{q}_{\perp} \frac{1 - \cos(q_z z + \mathbf{q}_{\perp} \mathbf{r}_{\perp})}{q_z^2 + \lambda^2 q_{\perp}^4}. \quad (6.9)$$

Выполняя интегрирование по q_z , получаем

$$g(z, \mathbf{r}_{\perp}) = \frac{k_B T}{8\pi^2 \sqrt{KB}} \int_0^{q_{\text{max}}} \frac{dq_{\perp}}{q_{\perp}} \times \int_0^{2\pi} d\varphi [1 - \exp(-\lambda q_{\perp}^2 z) \cos(q_{\perp} r_{\perp} \cos \varphi)]. \quad (6.10)$$

Интегрируя по углу φ , находим

$$g(z, \mathbf{r}_{\perp}) = \frac{k_B T}{4\pi \sqrt{KB}} \int_0^{q_{\text{max}}} [1 - \exp(-\lambda q_{\perp}^2 z) J_0(q_{\perp} r_{\perp})] \frac{dq_{\perp}}{q_{\perp}}. \quad (6.11)$$

Интегрируя по q_{\perp} , получаем для $G_{\text{bulk}}(z, \mathbf{r}_{\perp})$ следующее выражение [51]:

$$G_{\text{bulk}}(z, \mathbf{r}_{\perp}) \sim \exp(-2\eta C) \left(\frac{4d^2}{r_{\perp}^2} \right)^{\eta} \exp \left[-\eta \text{Ei} \left(\frac{r_{\perp}^2}{4\lambda z} \right) \right], \quad (6.12)$$

где

$$\text{Ei}(x) = - \int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$$

— интегральная показательная функция,

$$\eta = \frac{q_z^2 k_B T}{8\pi \sqrt{KB}}, \quad (6.13)$$

$C = 0,5772 \dots$ — постоянная Эйлера.

Из формулы (6.12) вытекает, что корреляционная функция флуктуаций смещений слоев медленно убывает в объемной фазе. При этом как при $r_{\perp} = 0$, так и при $z = 0$ характер убывания степенной:

$$G_{\text{bulk}}(z, r_{\perp} = 0) \sim \left(\frac{d^2}{\lambda z} \right)^{\eta} \exp(-\eta C), \quad (6.14)$$

$$G_{\text{bulk}}(z = 0, r_{\perp}) \sim \left(\frac{4d^2}{r_{\perp}^2} \right)^{\eta} \exp(-2\eta C). \quad (6.15)$$

В работах [52–55] было проведено измерение формы первого брэгговского пика в объемном образце смектика А. На рисунке 8 показаны результаты измерений первого брэгговского пика в окрестности точки фазового перехода в нематическую фазу. Здесь же приведены результаты расчетов по формулам (6.5), (6.12). Рисунок показывает, что по мере приближения к нематической фазе слоевая структура размывается, упругий модуль $B \rightarrow 0$, и брэгговский пик становится менее резким. Из сравнения теории с экспериментом определялся параметр η , значения которого совпадали с вычисленными по формуле (6.6) с использованием известных экспериментальных данных для упругих модулей.

Диффузное рассеяние на пленке смектика А представлено на рис. 9. Здесь сплошные линии представляют собой обработку эксперимента по формуле (6.6) с учетом аппаратной функции прибора [10]. Отметим, что использованные при обработке эксперимента корреля-

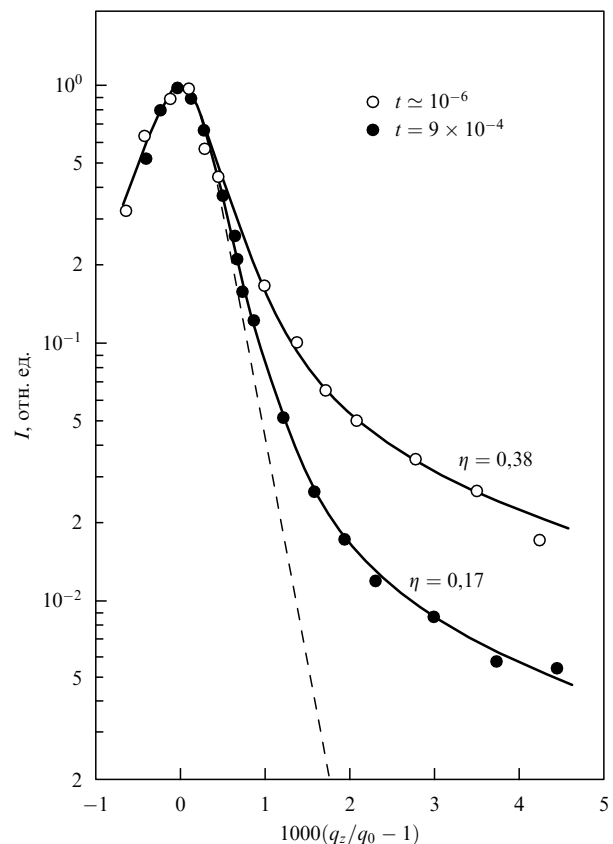


Рис. 8. Сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов при двух приведенных температурах $t = |T - T_c|/T_c$ с использованием единственного подгоночного параметра η [55]. Штриховая линия — расчет для идеального бесконечно смектика.

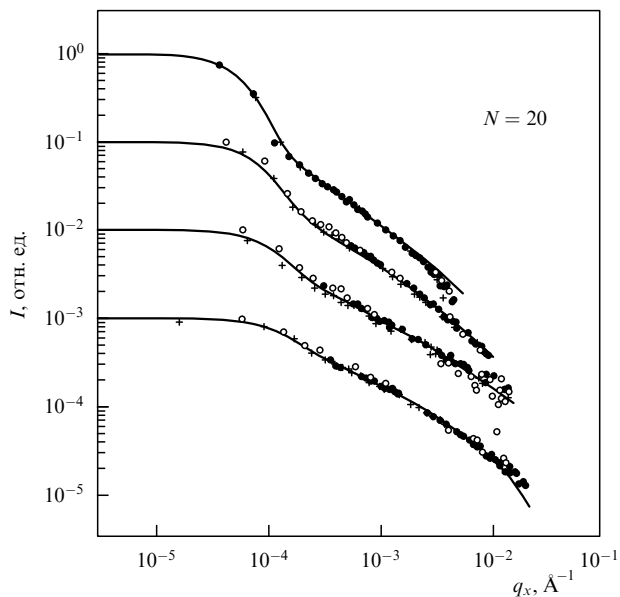


Рис. 9. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей на 20-слоевой свободно подвешенной пленке. Показана зависимость интенсивности рассеяния от поперечной компоненты вектора рассеяния q_x при фиксированных значениях продольной компоненты q_z соответственно сверху вниз: 0,216; 0,287; 0,355; 0,429 \AA^{-1} . Сплошные линии — расчет [10].

ционные функции $\langle u_m(\mathbf{r}_\perp) u_m(0) \rangle$ вычислялись в рамках континуальной модели. Эксперименты по зеркальному рассеянию содержат информацию о числе слоев пленки, амплитуде флуктуаций смещений слоев и факторе. Что касается диффузного рассеяния, то оно интересно тем, что содержит информацию о пространственных корреляциях смещений слоев. Однако извлечение информации о корреляционных функциях из данных рентгеновского эксперимента является достаточно сложной задачей.

6.3. Рассеяние в пленках на подложках

В экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения на пленках, закрепленных на подложках, обычно изучалось проявление шероховатости подложки. Поэтому было желательно выбирать смектические пленки с малой амплитудой тепловых флуктуаций смещений слоев. Как видно из формулы (5.12), для этого следует использовать пленки с большим значением упругой постоянной B . На рисунке 10 показана угловая зависимость диффузно рассеянного света в окрестности первых трех брэгговских пиков в смектике А с коэффициентом $B = 2,5 \times 10^9$ эрг см^{-3} . В предположении, что шероховатости подложки проникают в глубь пленки без затухания из экспериментальных данных по диффузному рассеянию рентгеновского излучения была восстановлена фрактальная корреляционная функция шероховатости (5.22). Эта корреляционная функция для пленок различных толщин приведена на рис. 11. На этом же рисунке для сравнения показана корреляционная функция тепловых флуктуаций смещений. Видно, что значение B для данного жидкого кристалла настолько велико, что вкладом тепловых флуктуаций можно пренебречь.

В работах [47, 56] проводились эксперименты по рассеянию рентгеновского излучения в пленках, закреп-

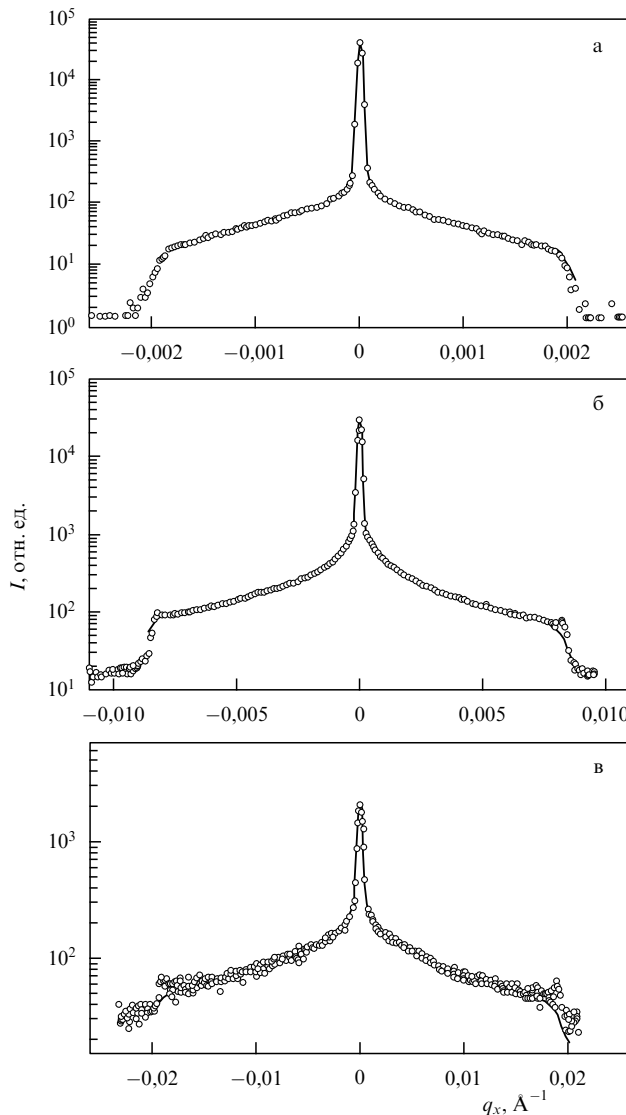


Рис. 10. Угловая зависимость рентгеновского излучения, диффузно рассеянного закрепленной на подложке пленкой смектика М2, в окрестности первого, второго и третьего брэгговских пиков (соответственно сверху вниз) [46].

ленных на твердой поверхности. В работе [47] изучались зеркальное и диффузное рассеяния на смектических пленках, содержащих 22 слоя. Экспериментальные данные сопоставлялись с результатами численных расчетов, проведенных на основе модельных представлений о шероховатости твердой поверхности и о распределении плотности электронов по толщине смектической пленки. Показано, что экспериментальные данные позволяют получать информацию о межслоевых расстояниях и о величине флуктуаций смещений отдельных слоев.

Интересные измерения рассеянного рентгеновского излучения проводились в работе [56] на сверхтонкой трехслойной пленке, закрепленной на твердой поверхности. При этом два нижних слоя имели одинаковый состав, а верхний монослой был приготовлен из другого вещества и обладал другими оптическими свойствами. Луч рентгеновского излучения направлялся под почти скользящими углами к поверхности 3,5 мрад и 1,5 мрад. Углы были подобраны таким образом, что

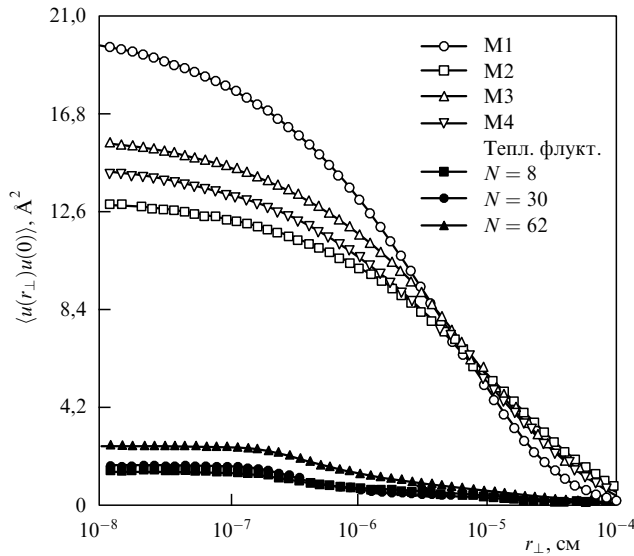


Рис. 11. Измеренные пространственные корреляционные функции $\langle u(r_{\perp})u(0) \rangle$ для пленок смектиков С различной толщины: M1 — 320 Å; M2 — 1450 Å; M3 — 1500 Å; M4 — 2840 Å. Для сравнения на этом же рисунке показаны рассчитанные пространственные корреляционные функции флуктуаций смещений центрального слоя для 8-, 30- и 62-слоевой полимерной пленки [46].

при $\theta = 3,5$ мрад происходило полное внутреннее отражение на границе пленка–подложка. Поэтому рассеянное излучение содержало информацию о всех трех слоях пленки. При угле $\theta = 1,5$ мрад отражение происходило на нижней границе внешнего монослоя, так что только с ним был связан вклад в рассеянное излучение. Измерялась интенсивность рассеяния в зависимости от q_z и \mathbf{q}_{\perp} . Картины рассеяния получались существенно различными, что указывает на возможность исследования с помощью рассеяния рентгеновских лучей даже отдельных монослоев.

Отметим, что помимо смектических пленок на шероховатых поверхностях исследовались также и пленки обычных жидкостей [57–60]. Флуктуации смещений свободной поверхности в таких пленках так же, как и в смектических пленках, складывались из тепловых флуктуаций, представляющих собой капиллярные волны, и вклада шероховатости подложки. С ростом толщин пленки происходит переход от флуктуаций поверхности за счет шероховатости подложки к тепловым флуктуациям. Этот переход происходит в пленках толщин 50–100 Å, что значительно меньше толщины смектических пленок, в которых происходит аналогичный переход.

6.4. Динамическое рассеяние рентгеновского излучения

При изучении динамики смектических пленок в настоящее время используется метод корреляционной спектроскопии для рентгеновского излучения. Это стало возможным благодаря использованию синхротронного излучения в качестве источника в экспериментах по рассеянию. В работах [14, 16, 50] для свободно подвешенных пленок смектика А была измерена временная корреляционная функция интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения $\langle I(t)I(0) \rangle$ в близкой окрестности первого брэгговского пика. Эта корреляционная функция выражается через автокорреляционную функ-

цию фурье-образов электронной плотности:

$$\langle I(t)I(0) \rangle \sim |\langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle|^2. \quad (6.16)$$

Временная корреляционная функция электронной плотности определяется формулой (6.6), в которой вместо $G_{mm}(\mathbf{q}_{\perp}, q_z)$ вводится зависящая от времени функция

$$G_{mm}(\mathbf{q}_{\perp}, q_z, t) = \int_0^L r_{\perp} J_0(q_{\perp} r_{\perp}) \times \exp(q_z^2 \langle u_n(r_{\perp}, t) u_m(0, 0) \rangle) dr_{\perp}. \quad (6.17)$$

Таким образом, проблема вычисления временной корреляционной функции $\langle I(t)I(0) \rangle$ сводится к нахождению временной корреляционной функции смещений слоев в координатном представлении $\langle u_n(r_{\perp}, t) u_m(0, 0) \rangle$. Эта функция может быть выражена через корреляционную функцию в представлении Фурье:

$$\langle u_n(r_{\perp}, t) u_m(0, 0) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{2\pi/L}^{2\pi/a} q_{\perp} J_0(q_{\perp} r_{\perp}) \times \langle u_n(\mathbf{q}_{\perp}) u_m(-\mathbf{q}_{\perp}) \rangle_{\omega} \exp(-i\omega t) dq_{\perp}, \quad (6.18)$$

где спектральная плотность флуктуаций смещений $\langle u_n(\mathbf{q}_{\perp}) u_m(-\mathbf{q}_{\perp}) \rangle_{\omega}$ дается формулой (5.5). Интегрируя по частотам с учетом выражения (5.4), можно получить

$$\langle u_n(r_{\perp}, t) u_m(0, 0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi/L}^{2\pi/a} q_{\perp} J_0(q_{\perp} r_{\perp}) \times \frac{\omega_{\pm}^{(l)} \exp(-i\omega_{\pm}^{(l)} t) - \omega_{\pm}^{(l)} \exp(-i\omega_{\pm}^{(l)} t)}{\omega_{\pm}^{(l)} - \omega_{\pm}^{(l)}} \times \frac{k_B T}{\lambda^{(l)}(q_{\perp})} \frac{u_n^{(l)}(q_{\perp}) u_m^{(l)}(q_{\perp})}{\sum_{p=1}^N [u_p^{(l)}(q_{\perp})]^2} dq_{\perp}, \quad (6.19)$$

где $\lambda^{(l)}(q_{\perp})$ — собственные числа матрицы \hat{M} (5.7),

$$\lambda^{(l)}(q_{\perp}) = \frac{2B}{d} (1 + x^{(l)}) + Kdq_{\perp}^4, \quad (6.20)$$

$u_n^{(l)}(q_{\perp})$ — фурье-компоненты смещений слоев для разных мод (3.20). Собственные частоты $\omega_{\pm}^{(l)}$ определяются из формулы (3.10). Выражение (6.19) при $t = 0$ определяет пространственную корреляционную функцию смещений слоев.

Вклад различных мод в корреляционную функцию определяется, прежде всего, амплитудным множителем $kT/\lambda^{(l)}(q_{\perp})$. Отметим, что с ростом номера моды l собственные числа $\lambda^{(l)}(q_{\perp})$ возрастают. В частности, для первых двух мод нетрудно получить оценку

$$\frac{\lambda^{(1)}(q_{\perp})}{\lambda^{(2)}(q_{\perp})} \approx \frac{\gamma d N q_{\perp}^2}{2\pi^2 B} \sim 2 \times 10^{-14} N q_{\perp}^2. \quad (6.21)$$

Таким образом, для не слишком больших N и q_{\perp} вклад первой моды ($l = 1$) является преобладающим. Отметим также, что первая мода имеет самое большое время релаксации или самую низкую характерную частоту, что делает акустическую моду выделенной среди всех остальных мод.

На рисунке 12 во вставке показана измеренная временная корреляционная функция интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения для 95-слоевой пленки смектика А. Сплошной линией показан результат расчета этой корреляционной функции с учетом в (6.19) лишь акустической моды ($l = 1$).

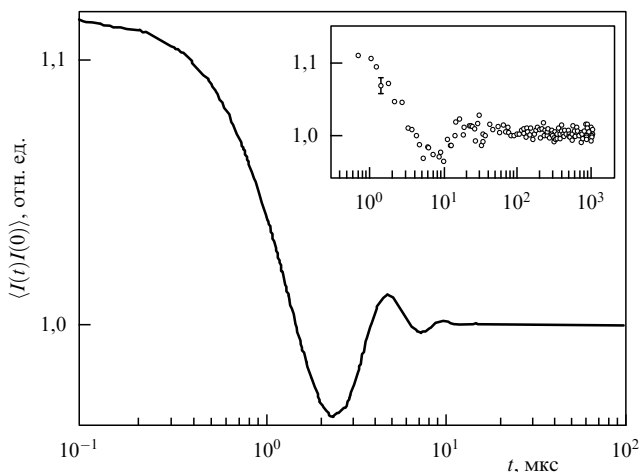


Рис. 12. Рассчитанная временная зависимость автокорреляционной функции интенсивностей рентгеновского излучения, рассеянного свободно подвешенной пленкой смектика А, содержащей 100 слоев, при $q_{\perp} = 10^3 \text{ см}^{-1}$ [20]. Во вставке представлены экспериментальные результаты для 95-слоевой пленки [50].

В работах [14, 16, 50] экспериментально определялись времена релаксации корреляционной функции интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения для пленок различных смектиков А, содержащих различные числа слоев. Оказалось, что измеренные времена релаксации также соответствуют учету вклада в корреляционную функцию лишь первой моды:

$$\tau_+^{(1)} = \frac{\eta_3 Nd}{2\gamma} \tag{6.22}$$

На рисунке 13 хорошо прослеживается линейная зависимость времени релаксации от толщины пленки, что хорошо согласуется с формулой (6.22). Отметим, что в исследовавшихся толстых пленках релаксационный режим реализуется практически во всем доступном измерению диапазоне значений q_{\perp} .

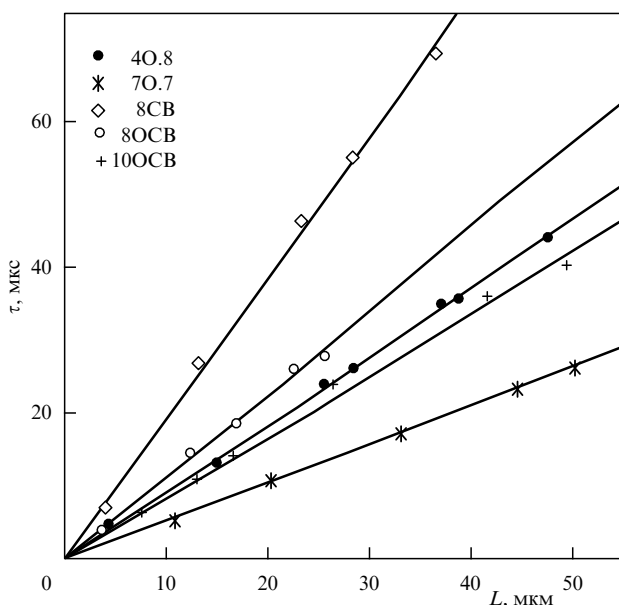


Рис. 13. Зависимость времен релаксации $\tau_+^{(1)}$ от толщины свободно подвешенной пленки для разных смектиков А [16].

В работе [49] экспериментально изучалось статическое зеркальное и диффузное рассеяние рентгеновского излучения свободно подвешенными пленками кристалла В. Также определялась временная корреляционная функция интенсивностей рассеянного излучения. Оказалось, что эта корреляционная функция очень напоминает корреляционные функции для свободно подвешенных пленок смектиков А [14, 16, 50]. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения рассчитывалась исходя из модельных представлений о величине флуктуаций смещений слоев пленки. В результате сопоставления численных расчетов с экспериментальными данными было обнаружено, что в свободно подвешенных пленках кристалла В величина флуктуаций смещений слоев не меняется с ростом толщины пленки, в отличие от пленок смектиков А, где флуктуации смещений слоев возрастают.

7. Рассеяние света

7.1. Флуктуации с-директора и рассеяние света в сегнетоэлектрических пленках

При исследовании пленок смектиков наиболее эффективным методом является изучение статического и динамического рассеяния рентгеновского излучения, поскольку оно позволяет получать информацию о структуре и динамике пленок на масштабах порядка межслоевых расстояний. Другим методом изучения структуры пленок является рассеяние света, основной вклад в которое вносят флуктуации директора. В смектиках А флуктуации директора $\delta \mathbf{n}$ практически целиком определяются флуктуациями смещений слоев, поскольку с большой точностью $\delta \mathbf{n} = -\nabla_{\perp} u$. Поэтому в экспериментах по рассеянию света в смектиках А можно получить информацию такого же типа, как и в экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения, только на гораздо больших масштабах — порядка длины световой волны, которые существенно превышают межслоевые расстояния.

Методы рассеяния света гораздо эффективнее в тех системах, в которых флуктуации директора в основном не зависят от смещений слоев. К таким системам относятся пленки смектиков, в которых директор наклонен к слоям. В этих пленках имеются большие флуктуации проекции директора на плоскость слоя. Амплитуда этих флуктуаций определяется модулями Франка, а их затухание — коэффициентами вязкости. Тем самым исследование статического и динамического рассеяния света в этом случае позволяет получить дополнительную информацию о структуре и динамике смектических пленок. Типичным примером таких систем являются свободно подвешенные пленки смектиков С. Направление преимущественной ориентации длинных осей молекул в смектиках С наклонено на угол θ_T от нормали к слою. Проекция направления преимущественной ориентации молекул на плоскость слоя задает единичный вектор $\mathbf{s}(\mathbf{r}_{\perp})$, который называют *с-директором* [1, 2]. Этот вектор на плоскости смектического слоя задается углом φ по отношению к оси x декартовой системы координат, в которой ось z совпадает с направлением нормали к равновесной смектической пленке.

Особый интерес представляет исследование оптическими методами сегнетоэлектрических смектиков С*,

обладающих постоянным дипольным моментом, который определяется соотношением

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}_\perp) = P_0[\mathbf{c}(\mathbf{r}_\perp) \times \mathbf{e}_z]. \quad (7.1)$$

Здесь $\mathbf{P}_0(\mathbf{r}_\perp)$ — дипольный момент единицы поверхности пленки, P_0 — его абсолютная величина. Наличие спонтанной поляризации приводит к двум эффектам. Во-первых, приложенное в плоскости пленки слабое внешнее электрическое поле $E \sim 5-10$ В см⁻¹ позволяет ориентировать \mathbf{c} -директор в плоскости слоев; во-вторых, взаимодействия в смектической пленке перестают быть короткодействующими, поскольку флуктуации ориентации создают поверхностный заряд с плотностью $\sigma = -\text{div } \mathbf{P}_0$, а следовательно, и дальнедействующие электрические силы.

Энергия искажения ориентации \mathbf{c} -директора в присутствии внешнего электрического поля имеет вид [61, 62]

$$F = \int d\mathbf{r}_\perp \left\{ \frac{1}{2} K_s (\nabla_\perp \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2} K_b (\nabla_\perp \times \mathbf{c})^2 - (\mathbf{P}_0 \mathbf{E}) + \int d\mathbf{r}'_\perp \frac{(\nabla_\perp \mathbf{P}_0(\mathbf{r}_\perp)) (\nabla'_\perp \mathbf{P}_0(\mathbf{r}'_\perp))}{2|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|} \right\}. \quad (7.2)$$

Здесь модули K_s и K_b связаны с объемными модулями Франка соотношениями

$$K_s = LK_{11} \sin^2 \theta_T, \quad (7.3)$$

$$K_b = L(K_{22} \sin^2 \theta_T \cos^2 \theta_T + K_{33} \sin^4 \theta_T).$$

Вектор \mathbf{P}_0 связан с вектором поляризации \mathbf{P} соотношением $\mathbf{P}_0 = L\mathbf{P}$.

Формула (7.2) позволяет рассчитать флуктуации \mathbf{c} -директора. Будем считать, что внешнее поле \mathbf{E} направлено вдоль оси y и соответственно равновесное направление \mathbf{c} -директора \mathbf{c}_0 совпадает с осью x . Тогда вектор \mathbf{c} -директора при отклонении от равновесия может быть представлен в виде

$$\mathbf{c}(\mathbf{r}_\perp) = \left(\left(1 - \frac{1}{2} (\delta c_y)^2\right), \delta c_y \right).$$

Для свободной энергии в гауссовом приближении получаем

$$F = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_\perp \left\{ K_s \left(\frac{\partial \delta c_y}{\partial y} \right)^2 + K_b \left(\frac{\partial \delta c_y}{\partial x} \right)^2 - 2P_0 E + P_0 E (\delta c_y)^2 + P_0^2 \int d\mathbf{r}'_\perp \frac{\partial \delta c_y}{\partial x} \frac{\partial \delta c_{y'}}{\partial x'} \frac{1}{|\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}'_\perp|} \right\}. \quad (7.4)$$

Раскладывая флуктуации \mathbf{c} -директора в двумерный спектр Фурье и подставляя в выражение для свободной энергии (7.4), имеем

$$F = \frac{S}{2} \sum_{\mathbf{q}_\perp} \left(K_s q_y^2 + K_b q_x^2 + P_0 E + 2\pi P_0^2 \frac{q_x^2}{q_\perp} \right) |c_{\mathbf{q}_\perp}|^2. \quad (7.5)$$

Это выражение позволяет найти флуктуации директора [36] в плоскости сегнетоэлектрического смектика C^* [2, 61]:

$$\langle |\delta c_{\mathbf{q}_\perp}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{S(K_s q_y^2 + K_b q_x^2 + P_0 E + 2\pi P_0^2 q_x^2 / q_\perp)}. \quad (7.6)$$

Интересно отметить, что имеется возможность отдельно наблюдать флуктуации директора, обусловленные продольным и поперечным изгибами. Действительно, при $q_x = 0$ получаем выражение для флуктуаций директора за счет поперечного изгиба

$$\langle |\delta c_{\mathbf{q}_\perp}|^2 \rangle = \langle |\delta c_{q_y}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{S(K_s q_y^2 + P_0 E)}, \quad (7.7)$$

а при $q_y = 0$ получаем флуктуации директора за счет продольного изгиба

$$\langle |\delta c_{\mathbf{q}_\perp}|^2 \rangle = \langle |\delta c_{q_x}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{S(K_b q_x^2 + P_0 E + 2\pi P_0^2 |q_x|)}. \quad (7.8)$$

Временная корреляционная функция этих флуктуаций имеет вид

$$\langle \delta c(t) \delta c(0) \rangle = \langle |\delta c|^2 \rangle \exp(-\Gamma t), \quad (7.9)$$

где

$$\Gamma = \Gamma_s = \tau_s^{-1} = \frac{K_s q_y^2 + P_0 E}{\eta_s} \quad (7.10)$$

при $q_x = 0$ и

$$\Gamma = \Gamma_b = \tau_b^{-1} = \frac{K_b q_x^2 + P_0 E + 2\pi P_0^2 |q_x|}{\eta_b}$$

при $q_y = 0$. Здесь η_s и η_b — коэффициенты вязкости, описывающие релаксацию поперечного и продольного изгиба соответственно.

В работах [61, 62] была измерена интенсивность рассеянного света и временная корреляционная функция для смектических пленок с разным числом слоев. На рисунке 14 показаны результаты измерений коэффициентов затухания Γ_s и Γ_b и интенсивностей рассеянного света. Как видно из формулы (7.10), для слабых внешних ориентирующих полей ($E \sim 10$ В см⁻¹) наклоны временных корреляционных функций определяют величины K_s/η_s и K_b/η_b . Было обнаружено, что коэффициент затухания Γ уменьшается с ростом числа смектических слоев. Как видно из формул (7.3), (7.10), этот эффект может быть обусловлен зависимостью модулей Франка от толщины пленки, вязкостей и угла наклона длинных осей молекул в слое. Эта проблема была проанализирована в работе [62]. С этой целью измерялась интенсивность рассеянного света при наличии двух полей: постоянного слабого электрического поля $E_a = 4$ В см⁻¹ и прямоугольного импульса поля длительностью 1,8 мс и амплитудой $E_0 = 300$ В см⁻¹. Такая постановка эксперимента позволила из результатов измерений при различных значениях q_x и q_y определить модули K_s и K_b и поляризацию P_0 . В то же время измерение интенсивности рассеянного света после выключения импульса дает информацию о коэффициентах затухания Γ_s и Γ_b .

Из измерения интенсивностей рассеянного света было обнаружено, что модули Франка слабо зависят от толщины пленки, в то время как зависимость угла наклона директора от толщины пленки оказывается существенной. Эта зависимость приведена на рис. 15, из которого видно, что с ростом толщины пленки угол θ_T

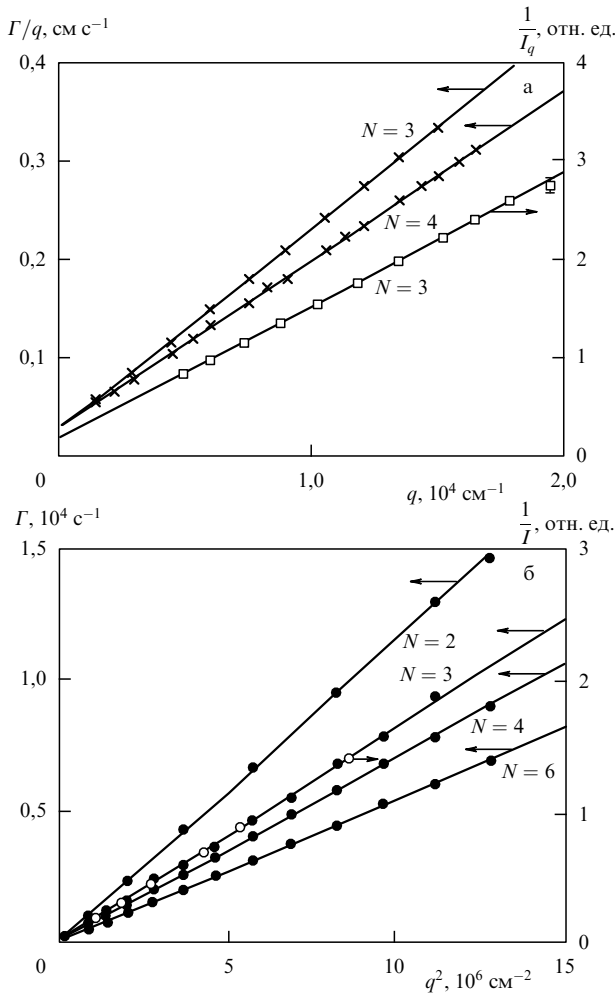


Рис. 14. (а) Зависимость скорости затухания (крестики) и интенсивности рассеянного света (светлые кружки) от волнового числа q для флуктуационной моды, соответствующей продольному изгибу, для пленок свободно подвешенного сегнетоэлектрического смектика С (80.5°) при разном числе слоев N . Значения K_b/η_b (в единицах 10⁻⁵ см² с⁻¹), определенные из наклонов с точностью ± 2%: 2,05 ($N=3$); 1,7 ($N=4$). Значения K_b/P_0^2 в единицах СГС, определенные из пересечения кривых затухания с осью ординат: $(0,5 \pm 0,02) \times 10^{-2}$ ($N=3$); $(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ ($N=4$). Из данных по интенсивности рассеянного света значение K_b/P_0^2 для ($N=3$) получается равным $(0,8 \pm 0,2) \times 10^{-2}$. (б) Зависимость скорости затухания (черные кружки) и интенсивности рассеянного света (светлые кружки) от волнового числа q для флуктуационной моды, соответствующей поперечному изгибу, для пленок свободно подвешенного сегнетоэлектрического смектика С (80.5°) при разных числах слоев N . Значения K_s/η_s (в единицах 10⁻⁵ см² с⁻¹), определенные из наклонов с точностью ± 2%: 11,7 ($N=2$); 8,3 ($N=3$); 7,1 ($N=4$); 5,5 ($N=6$) [61].

заметно уменьшается, а при числе слоев пленки ~ 8–10 выходит на значение угла наклона в объемной фазе. Из данных по зависимости интенсивности рассеянного света и временной корреляционной функции от толщины пленки было выяснено, что вязкости η_s и η_b увеличиваются с ростом толщины пленки.

7.2. Рассеяние света в смектиках I и F

Интересными объектами исследования являются смектические пленки в фазах I и F [63–66]. В этих фазах директор, как и в смектике С, наклонен по отношению к

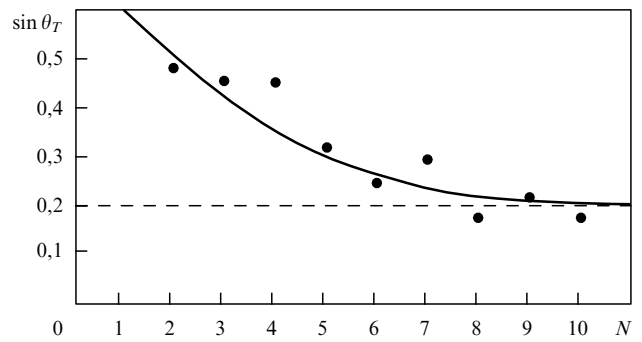


Рис. 15. Зависимость угла наклона сегнетоэлектрического смектика С (DOBAMBC) θ_T от числа слоев N при температуре $T = 91,5^\circ\text{C}$. Штриховая линия — значение θ_T в объемной фазе [62].

нормали к слоям, но имеется дополнительная особенность, состоящая в том, что центры масс молекул в пределах каждого слоя располагаются в вершинах и в центрах шестиугольников. Необходимо подчеркнуть, что в смектических фазах I и F настоящего дальнего порядка в пределах смектического слоя нет, но имеется корреляция в положениях шестиугольных фрагментов. Смектические фазы I и F отличаются друг от друга тем, что в смектиках F с-директоры в шестиугольнике направлены по нормали к каким-либо двум противоположным сторонам шестиугольника, а в смектиках I — параллельно. При понижении температуры в этих системах в каждом слое образуется двумерная гексагональная решетка, и возникают смектические фазы J и G.

При описании рассеяния света на пленках смектиков I и F плотность свободной энергии искажения поля директора будет характеризоваться не только направлением с-директора, но и ориентацией шестиугольных фрагментов. Можно считать, что равновесная конфигурация в смектиках I и F задается внешним магнитным полем, приложенным параллельно смектическим слоям, $H_a \sim 1,5 \times 10^3$ Гс. Свободная энергия искажения задается двумя углами: углом φ — отклонением с-директора от оси x , задаваемой внешним полем, и углом θ , определяющим поворот шестиугольника. Двумерная плотность свободной энергии искажения δF_{2D} имеет вид [67, 68]

$$\delta F_{2D} = \frac{1}{2} K_1^B \left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|^2 + \frac{1}{2} K_1^S \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right|^2 + \frac{1}{2} K_6^I \left| \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|^2 + \frac{1}{2} K_6^{II} \left| \frac{\partial \theta}{\partial y} \right|^2 - H_6 \cos [6(\theta - \varphi)] - H_{12} \cos [12(\theta - \varphi)], \tag{7.11}$$

где K_1^B и K_1^S — модули упругости, связанные с искажением поля директора, K_6^I и K_6^{II} — модули упругости, обусловленные искажением гексагональной структуры в слоях, H_6 и H_{12} — модули, связанные с расхождением между ориентациями с-директора и шестиугольника. За рассеяние света отвечают флуктуации с-директора, которые в гауссовом приближении имеют вид

$$\langle |\varphi(\mathbf{q}_\perp)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_+(\chi) q_\perp^2} + \frac{K_+^2(\chi)}{K_1^2(\chi)} \frac{k_B T}{H + K_-(\chi) q_\perp^2}, \tag{7.12}$$

где

$$K_+ = K_1 + K_6, \quad K_- = \frac{K_1 K_6}{K_1 + K_6},$$

$$\mathbf{q}_\perp = q_\perp (\cos \chi, \sin \chi, 0),$$

$$K_1(\chi) = K_1^B \cos^2 \chi + K_1^S \sin^2 \chi,$$

$$K_6(\chi) = \begin{cases} K_6^I \cos^2 \chi + K_6^{II} \sin^2 \chi, & \text{Sm-I,} \\ K_6^{II} \cos^2 \chi + K_6^I \sin^2 \chi, & \text{Sm-F,} \end{cases}$$

$$H = \begin{cases} 36(H_6 + 4H_{12}), & \text{Sm-I,} \\ 36(-H_6 + 4H_{12}), & \text{Sm-F.} \end{cases}$$

В толстых пленках в свободной энергии искажения следует учесть изменение углов θ и φ от слоя к слою. В пленке, содержащей N слоев, можно считать, что составляющая волнового вектора вдоль оси z пробегает дискретный ряд значений $q_z = n\pi/L$, $n = 1, 2, \dots, N$. Тогда в низшем приближении трехмерную плотность свободной энергии δF_{3D} можно представить в виде

$$\delta F_{3D} = \delta F_{2D} + \frac{K_1^T}{2} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 |\varphi(\mathbf{q})|^2 + \frac{K_6^z}{2} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 |\theta(\mathbf{q})|^2, \quad (7.13)$$

где $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_\perp, n\pi/L)$, K_1^T , K_6^z — упругие модули.

Флуктуационная часть свободной энергии дается выражением

$$\sum_{\mathbf{q}} \delta F_{3D} = S \sum_{n=1}^N \int \delta F_{3D} d\mathbf{q}_\perp,$$

где S — площадь пленки. Выражение (7.13) может быть дополнено другими слагаемыми, допустимыми из соображений симметрии, однако в экспериментах по рассеянию света на пленках [66] эти слагаемые не вносят заметного вклада. В работе [66] было экспериментально исследовано рассеяние света на свободно подвешенной пленке кристалла 8OSI в фазах смектика I и смектика C. Рассматривались образцы толстых пленок ($L = 3$ мкм), а также тонкие пленки, содержащие всего несколько слоев. Интенсивность рассеянного света в толстых пленках описывается выражением вида

$$I_{sc} = I_0 \sin^2 \theta_T \sin^2(\theta_T + \theta_s) \left[\frac{1}{Aq_x^2} + \frac{1}{C + Bq_x^2} \right]. \quad (7.14)$$

Исследовался случай нормального падения. Здесь θ_T — равновесное значение угла наклона директора по отношению к нормали к слоям, θ_s — угол между направлением рассеянного луча и нормалью к слоям, $\mathbf{q}_\perp = (q_x, 0)$, $q_x = k \sin \theta_s$, k — волновое число падающей волны.

На рисунке 16 показана интенсивность рассеянного света в толстых пленках смектиков C и I в зависимости от температуры и от составляющей волнового числа q_x . Экспериментальные данные хорошо описываются выражением (7.14) и позволяют найти зависимость эффективного модуля ориентационной упругости от температуры. Заметная кривизна линий зависимости интенсивности от q_x в основном связана с множителем $\sin^2(\theta_T + \theta_s)$ в выражении (7.14). Было обнаружено, что эффективный модуль ориентационной упругости в смек-

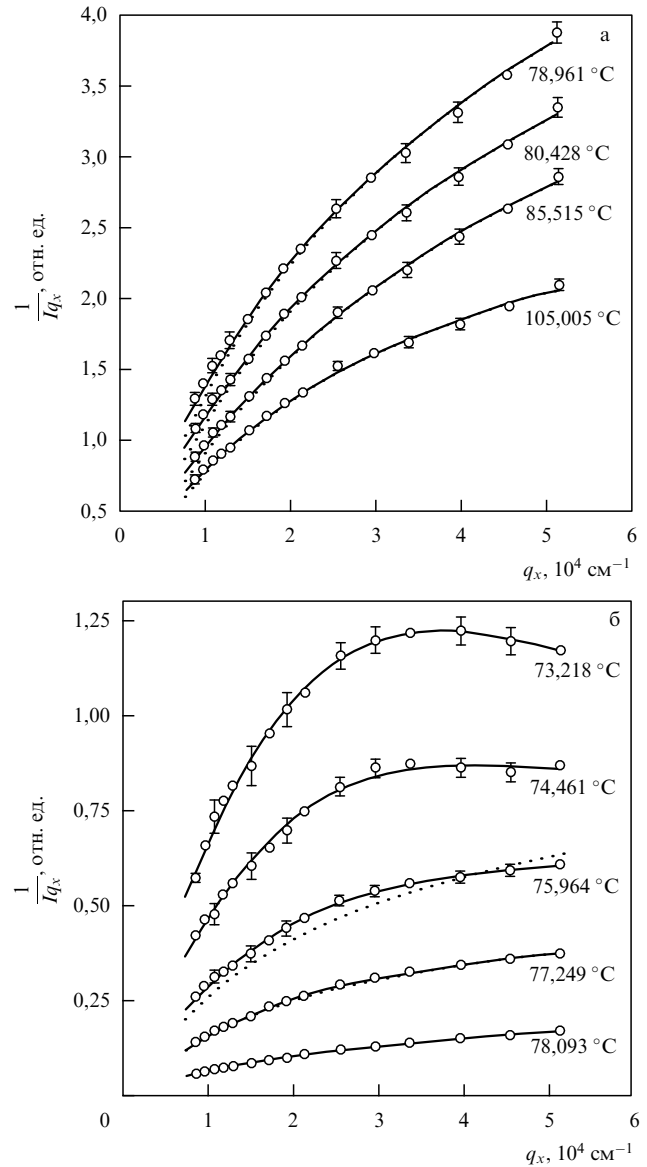


Рис. 16. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света на акустической моде в пленке толщиной 3 мкм смектика 8OSI в геометрии наблюдения продольного изгиба. Линиями показаны различные варианты подгонки экспериментальных данных по формуле (7.14): (а) фаза C; (б) фаза I [66].

тической фазе I на один-два порядка больше, чем в смектической фазе C. Аналогичные измерения в тонких пленках, содержащих два и четыре смектических слоя, также хорошо согласуются с предсказаниями теории.

Из измерений интенсивности рассеянного света в двух геометриях, когда составляющая вектора рассеяния параллельна внешнему магнитному полю и когда перпендикулярна ему, были определены модули продольного и поперечного изгибов. Зависимости этих модулей от температуры для трехслойной пленки (8OSI) представлены на рис. 17. Отметим, что для описания этих зависимостей достаточно учесть лишь акустическую моду во флуктуациях, в которой с-директор и гексагональная структура синфазно отклоняются от равновесного направления. Здесь же из измерения полуширины центральной компоненты спектра рассеяния находилась эффективная вязкость. Отметим, что в тонкой пленке

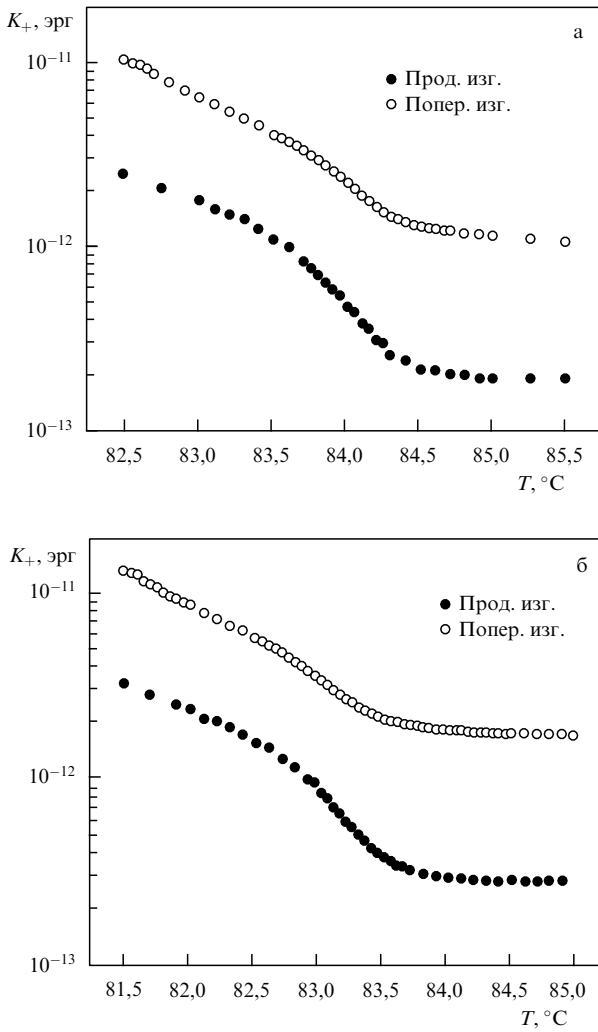


Рис. 17. Температурная зависимость модулей K_{\pm}^B и K_{\pm}^S , определяющих продольный и поперечный изгибы для двухслойной (а) и трехслойной (б) пленки смектика 80SI в окрестности точки перехода смектик С – смектик I при температуре T_L [66].

температура фазового перехода между смектическими фазами I и С заметно превышает температуру фазового перехода в объеме.

В работе [69] исследовалось рассеяние света в свободно подвешенных тонких пленках в смектической C^* и гексатической I^* фазах. Формулы для описания рассеяния света в гексатической фазе I^* аналогичны приведенным выше для смектика C^* . В этой работе измерялись модули упругости и времена релаксации деформаций продольного и поперечного изгибов. Было обнаружено, что при переходе от фазы C^* к фазе I^* модули упругостей также возрастают на один-два порядка, причем при переходе в фазу I^* модуль продольного изгиба K_B становится больше, чем модуль поперечного изгиба K_S .

При измерении временных корреляционных функций интенсивностей рассеянного света в гексатической фазе I^* было обнаружено, что спад корреляционной функции определяется двумя релаксационными процессами. Измерения при разных углах рассеяния показали, что один из них связан с акустической модой, другой определяется оптической модой, в которой колебания c -директора и структуры происходят в противофазе. Результаты измерений приведены на рис. 18.

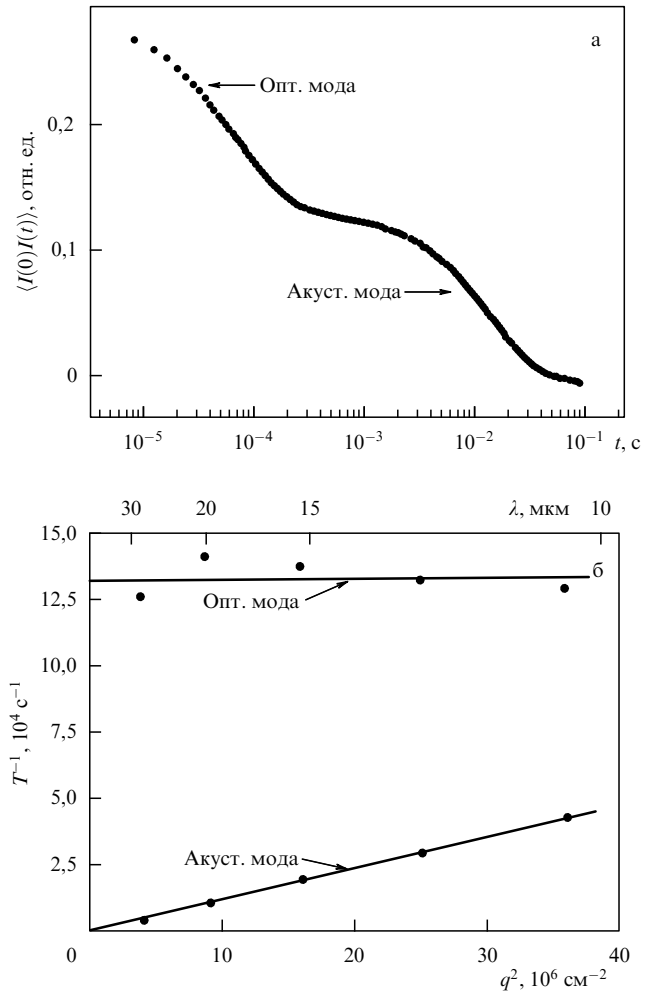


Рис. 18. (а) Зависимость временной корреляционной функции для пятислойной пленки в гексатической фазе I^* при температуре на 1,2 К ниже точки перехода в смектическую фазу C^* от времени. (б) Зависимость характерных частот оптической и акустической мод от волнового числа [69].

Интересный результат был получен в работах [70, 71]. Оптическим методом было обнаружено, что вектор поляризации в пленке сегнетоэлектрического жидкого кристалла смектика C^* может быть направлен не только перпендикулярно, но также и параллельно c -директору. Этот эффект отсутствует в очень тонких пленках и возникает с ростом толщины пленки. В частности, для 20-слойной пленки смектического жидкого кристалла DOBAMBC было обнаружено, что при температурах ниже 12°C вектор поляризации направлен перпендикулярно c -директору, а при более высоких температурах становится параллельным ему. Авторы связывают этот эффект с тем, что в данной области температур происходит фазовый переход смектик C^* – смектик А, который начинается с внутренних слоев. Таким образом, во внутренних слоях директор будет направлен по нормали к слоям. Что касается внешних слоев, то ориентации директора в них становятся независимыми друг от друга. В этой ситуации во внешнем поле энергетически более выгодным будет не S-образное распределение директора, а С-образное. Такая трансформация изображена на рис. 19. Изменение направления директора по толщине пленки приводит к появлению флексоэлектри-

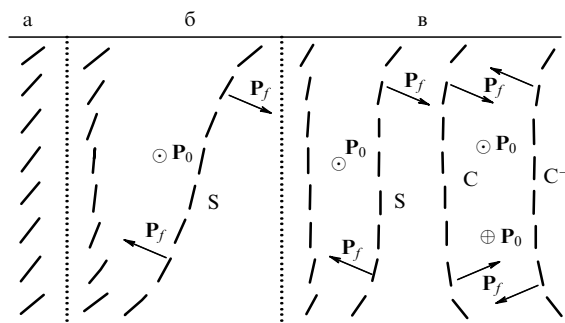


Рис. 19. Ориентация молекул в толстой свободно подвешенной пленке смектика в окрестности фазового перехода в смектик С — смектик А. Ориентация молекул: (а) ниже температуры фазового перехода в объеме; (б) непосредственно выше точки перехода, где наблюдается S-образная конфигурация. Фрагмент (в) показывает возможность образования S-, C- и C⁻-конфигураций заметно выше точки перехода. Здесь P_0 и P_f — векторы сегнетоэлектрической и флексоэлектрической поляризации [70, 71].

ческой поляризации [1], которая имеет вблизи точки перехода в смектическую фазу А то же направление, что и с-директор. По мере приближения к точке фазового перехода сегнетоэлектрическая поляризация убывает по сравнению с флексоэлектрической, что и приводит к повороту вектора поляризации.

8. Заключение

Мы рассмотрели самые разнообразные свойства смектических пленок. Замечательной особенностью этих пленок является проявление свойств как жидкостей, так и кристаллов. В результате в этих пленках существуют акустические и оптические колебания слоев пленки, брэгговские пики в рассеянии рентгеновских лучей, волны Рэлея на поверхности, спонтанная поляризация в сегнетоэлектрических пленках. Одновременно на динамические свойства и структуру пленок существенное влияние оказывают поверхностное натяжение, сдвиговая вязкость, внешние поля и т.п.

Смектические пленки, в отличие от пленок других типов, имеют достаточно простую слоистую структуру, что позволяет построить последовательное теоретическое описание статических и динамических свойств пленок. С этой точки зрения они представляют собой наиболее удобную модель для изучения физических свойств двумерных систем. Развиваемые для этих пленок методы экспериментальных исследований и теоретическое описание могут быть чрезвычайно полезными для исследования как пленок обычных жидкостей, так и пленок твердых тел.

Вместе с тем даже такие достаточно удобные для исследований системы, как смектические пленки, имеют много нерешенных проблем. К ним относятся: изучение динамических свойств многослойных пленок; проблемы извлечения информации о параметрах пленки, прежде всего ее корреляционных свойствах из данных по зеркальному и диффузному рассеянию рентгеновских лучей; использование методов динамического рассеяния рентгеновского излучения для исследования динамических свойств более широкого класса смектических пленок. Необходимо дальнейшее развитие теории фазовых переходов в тонких пленках и более последовательный

анализ многочисленных экспериментальных данных по фазовым превращениям. Проведение такого рода исследований в значительной мере расширит наши знания о структуре и динамических свойствах пленок.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 03-02-16173, 02-02-16577.

Список литературы

1. де Жен П *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977)
2. de Gennes P G, Prost J *The Physics of Liquid Crystals* 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1993)
3. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Наука, 1987)
4. Holyst R *Phys. Rev. A* **44** 3692 (1991)
5. Martin P C, Parodi O, Pershan P S *Phys. Rev. A* **6** 2401 (1972)
6. Chen H-Y, Jasnow D *Phys. Rev. E* **57** 5639 (1998)
7. Poniewierski A, Holyst R *Phys. Rev. B* **47** 9840 (1993)
8. Shalaginov A N, Romanov V P *Phys. Rev. E* **48** 1073 (1993)
9. Shindler J D et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 722 (1995)
10. Mol E A L et al. *Phys. Rev. E* **54** 536 (1996)
11. Chen H-Y, Jasnow D *Phys. Rev. E* **61** 493 (2000)
12. Shalaginov A N, Sullivan D E *Phys. Rev. E* **62** 699 (2000)
13. Holyst R *Phys. Rev. A* **42** 7511 (1990)
14. Poniewierski A et al. *Phys. Rev. E* **58** 2027 (1998)
15. Poniewierski A et al. *Phys. Rev. E* **59** 3048 (1999)
16. Price A C et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 755 (1999)
17. Миранцев Л В *ФТТ* **41** 1882 (1999)
18. Mirantsev L V *Phys. Rev. E* **62** 647 (2000)
19. Romanov V P, Ulyanov S V *Phys. Rev. E* **63** 031706 (2001)
20. Romanov V P, Ulyanov S V *Phys. Rev. E* **65** 021706 (2002)
21. Бриллюэн Л, Пароди М *Распространение волн в периодических структурах* (М.: ИЛ, 1959)
22. *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами* (Под ред. М. Абрамовица, И Стигана) (М.: Наука, 1979)
23. Miyano K *Phys. Rev. A* **26** 1820 (1982)
24. Stoebe T, Mach P, Huang C C *Phys. Rev. E* **49** R3587 (1994)
25. Stoebe T et al. *Phys. Rev. E* **53** 1662 (1996)
26. Romanov V P, Ulyanov S V *Phys. Rev. E* **66** 061701 (2002)
27. Orsay Group on Liquid Crystals. *J. Phys. Colloq. (Paris)* **36** (Suppl. C1) C1-305 (1975)
28. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
29. Fedorov D O, Romanov V P, Ulyanov S V *Phys. Rev. E* **62** 681 (2000)
30. Эйдельман Е Д *Поверхность. Физика. Химия. Механика* (3) 26 (1995)
31. Dorshow R B, Turkevich L A *Phys. Rev. Lett.* **70** 2439 (1993)
32. Cao B H, Kim M W, Cummins H Z J. *Chem. Phys.* **102** 9375 (1995)
33. Huang Q R, Wang C H J. *Chem. Phys.* **105** 6546 (1996)
34. Monroy F, Langevin D *Phys. Rev. Lett.* **81** 3167 (1998)
35. Huang Q R, Wang C H, Deng N J J. *Chem. Phys.* **108** 3827 (1998)
36. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
37. de Boer D K G *Phys. Rev. E* **59** 1880 (1999)
38. Sinha S K et al. *Phys. Rev. B* **38** 2297 (1988)
39. de Jeu W H, Ostrovskii B I, Shalaginov A N *Rev. Mod. Phys.* **75** 181 (2003)
40. Tweet D J et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 2157 (1990)
41. Holyst R, Tweet D J, Sorensen L B *Phys. Rev. Lett.* **65** 2153 (1990)
42. Pieranski P et al. *Physica A* **194** 364 (1993)
43. Mol E A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 3439 (1997)
44. Geer R E et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 1391 (1993)
45. Geer R E, Shashidhar R *Phys. Rev. E* **51** R8 (1995)
46. Geer R E et al. *Phys. Rev. E* **52** 671 (1995)
47. de Boer D K G et al. *Physica B* **248** 274 (1998)
48. Salditt T et al. *Phys. Rev. E* **60** 7285 (1999)
49. Fera A et al. *Phys. Rev. E* **63** 020601 (R) (2001)
50. Fera A et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2316 (2000)
51. Caille A *CR Acad. Sci. B* **274** 891 (1972)
52. Als-Nielsen J et al. *Phys. Rev. Lett.* **39** 1668 (1977)
53. Als-Nielsen J et al. *Phys. Rev. B* **22** 312 (1980)
54. Safinya C R et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 2718 (1986)

55. Als-Nielsen J et al., in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems* (NATO Adv. Study Institute Series, Ser. B, Vol. 50, Ed. T Riste) (New York: Plenum Press, 1980) p. 57
56. Dupres V et al. *Phys. Rev. E* **66** 012701 (2002)
57. Andelman D, Joanny J-F, Robbins M O *Europhys. Lett.* **7** 731 (1988)
58. Robbins M O, Andelman D, Joanny J-F *Phys. Rev. A* **43** 4344 (1991)
59. Tidswell I M et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2108 (1991)
60. Pershan P S J. *Phys.: Condens. Matter* **6** A37 (1994)
61. Young C Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **40** 773 (1978)
62. Rosenblatt C et al. *Phys. Rev. Lett.* **42** 1220 (1979)
63. Brock J D et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 98 (1986)
64. Brock J D, Noh D Y, McClain B R Z. *Phys. B: Cond. Mat.* **74** 197 (1989)
65. Cheng M et al. *Phys. Rev. Lett.* **59** 1112 (1987)
66. Sprunt S, Spector M S, Litster J D *Phys. Rev. A* **45** 7355 (1992)
67. Nelson D R, Halperin B I *Phys. Rev. B* **21** 5312 (1980)
68. Bruinsma R, Nelson D R *Phys. Rev. B* **23** 402 (1981)
69. Dierker S B, Pindak R *Phys. Rev. Lett.* **59** 1002 (1987)
70. Andreeva P O et al. *Phys. Rev. E* **59** 4143 (1999)
71. Andreeva P O et al. *ЖЭТФ* **116** 1329 (1999)

Dynamic properties of smectic films

V.P. Romanov

*St. Petersburg State University, Physics Department
ul. Ul'yanovskaya 1, 198504 Staryĭ Petergof, Russian Federation
Tel. (7-812) 428-45 15
E-mail: v.romanov@pobox.spbu.ru*

S.V. Ulyanov

*St. Petersburg Institute of Trade and Economics
ul. Novorossiĭskaya 50, 194018 St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: ulyanov@piter.net*

Theoretical and experimental research into the dynamic and correlation properties of the films of smectic liquid crystals is reviewed. Both freely suspended films and films fastened on a solid substrate are considered. For smectic-A films, the intensity of X-ray scattering and the time correlation function of scattering intensities are analyzed. For smectics with the director tilted with respect to the layers, the intensity of scattering light is discussed. To illustrate theoretical results, available experimental data are used.

PACS numbers: 61.30Cz, **68.15.+e**, 83.70.Jr, 83.80.Xz

Bibliography — 71 references

Received 25 March 2003, revised 29 May 2003