

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АНТИКЛИННУЮ ТЕКСТУРУ В СВОБОДНО ПОДВЕШЕННЫХ ПЛЕНКАХ СМЕКТИКОВ C

В. К. Долганов^{a,*}, *Е. И. Кац*^{b,c}, *С. В. Малинин*^{b,d}

^a *Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^c *Institute Laue-Langevin
BP 156, Grenoble, France*

^d *Forschungszentrum Juelich
D-52425, Juelich, Germany*

Поступила в редакцию 16 мая 2001 г.

В рамках феноменологического подхода Ландау проанализированы экспериментальные данные по отражению света от свободно подвешенных пленок смектиков C . При некоторой температуре T_{0N} (которая определяется из экспериментальных данных и превышает также известную температуру T_c объемного фазового перехода из смектической фазы A в смектическую фазу C) имеет место поверхностный фазовый переход, т. е. возникает поверхностный наклон молекул по отношению к нормали к смектическим слоям. Найдены температуры переходов $T_{0N}^{s,a}$ для синклинной (т. е. симметричной) и антиклинной (т. е. антисимметричной) текстур параметра порядка (угла наклона θ) в пленке толщиной N слоев. Сопоставление теоретических данных с экспериментальными позволило определить все фигурирующие в теории параметры (в частности, критические индексы корреляционной длины и поверхностного параметра порядка). Проанализированы три возможные модели перехода от состояния пленки с поперечной поляризацией (т. е. перпендикулярной плоскости наклона молекул) к состоянию с продольной поляризацией (т. е. параллельной плоскости наклона молекул). Переход происходит при малых (1° – 2°) значениях параметра порядка θ в центре пленки.

PACS: 61.30.Eb, 64.70.Md, 68.10.Cr

1. ВВЕДЕНИЕ

Свободно подвешенные пленки смектиков были открыты Фриделем в 1922 году [1], однако детальное физическое изучение пленок началось только в конце 70-х годов, когда было проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований структуры, механических и термодинамических свойств пленок (см., например, монографию [2]). Особый интерес вызывают так называемые жидкие смектики, в которых слои могут рассматриваться как двумерная жидкость (смектики A) или как двумерный нематический кристалл (смектик C).

Смектики A устроены довольно просто. В них ди-

ректор \mathbf{n} (единичный вектор, задающий локальную ось для средней ориентации длинных осей молекул) ортогонален смектическим слоям, и потому в таком смектике единственная дополнительная (по отношению к изотропной жидкости) степень свободы связана с «твердотельным» порядком смектических слоев, который является достаточно жестким [3].

В смектиках C директор \mathbf{n} наклонен по отношению к нормали $\boldsymbol{\nu}$ к слоям на некоторый угол θ (полярный угол между \mathbf{n} и $\boldsymbol{\nu}$), тогда как азимутальный угол φ является голдстоуновской («мягкой») частью параметра порядка смектиков C .

Приведенная выше классификация относилась к объемным фазам смектиков, тем не менее она может быть использована также и для описания сво-

*E-mail: dolganov@issp.ac.ru

бодно подвешенных пленок. Существенное отличие пленок от объемных фаз проявляется в том, что из-за конечности системы параметр порядка в пленках по необходимости неоднороден. В пленках смектиков C (которым посвящена наша работа) это означает, что углы θ и φ меняются по толщине пленки. До самого последнего времени единственной известной текстурой пленок смектиков была так называемая синклинная или симметричная конфигурация (s -конфигурация) с нулевой разностью азимутальных углов в соседних смектических слоях ($\delta\varphi = 0$), однако недавно (см. [4–7]) были обнаружены наклонные смектические фазы, в которых при определенных условиях осуществляется антиклинная текстура (a). Последняя может соответствовать как микроскопической антиклинной структуре (для каждой пары соседних слоев $\delta\varphi = \pi$), так и макроскопической структуре, в которой в целом для всей пленки разность азимутальных углов

$$\Delta\varphi \equiv \sum_{i=1}^{N-1} \delta\varphi_{i+1, i} = \pi$$

(N — полное число слоев).

Отметим также существенное отличие свободно подвешенных пленок наклонных смектиков от пленок смектиков, ориентированных твердыми границами. В последнем случае энергия сцепления директора и поляризации с границей может существенным образом зависеть от координаты вдоль границы раздела, тогда как для свободно подвешенных пленок однородная в плоскости ориентация легко реализуется.

Цель нашей работы — теоретически интерпретировать и обработать экспериментальные данные по отражению света от свободно подвешенных пленок сегнетоэлектрического смектика C . В разд. 2 мы сформулируем модель фазового перехода между s - и a -конфигурациями пленки и представим феноменологическое (в духе теории Ландау) описание этого фазового перехода. Сравнивая полученные таким образом теоретические профили параметра порядка и экспериментальные данные в разд. 3, мы найдем фигурирующие в теории параметры, в частности, индексы и амплитуды, описывающие критическое поведение поверхностного и объемного параметров порядка. В свою очередь эти параметры будут использованы в разд. 4 для нахождения температуры перехода между состояниями пленки с поперечной и продольной поляризациями. Такой расчет удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными и дает разумные оценки для фигурирующих в

модели материальных параметров жидкого кристалла. В заключительном разделе представлены основные выводы работы.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания параметра порядка в наклонных жидких смектиках (см., например, [3, 8]) необходимо задать полярный угол наклона θ директора \mathbf{n} по отношению к нормали к слоям ν и азимутальный угол (фазу) φ . Эти два вещественных параметра образуют комплексный двухкомпонентный параметр порядка $\psi = \theta \exp(i\varphi)$, эквивалентный так называемому \mathbf{c} -директору — проекции директора \mathbf{n} на плоскость смектического слоя. Фаза φ является голдстоуновской частью параметра порядка (параметром вырождения) для всех наклонных смектических фаз.

Для свободно подвешенных пленок (граничащих с изотропной средой — воздухом) на поверхности раздела по симметрии может быть задан только полярный угол θ . Поэтому в общем случае следует ожидать неоднородного распределения по толщине пленки именно полярного угла θ (модуля параметра порядка). Что касается азимутального угла, то в соответствии с экспериментальными данными [4–7] и отсутствием (по симметрии) энергии поверхностного сцепления для φ , рассмотрим две возможные конфигурации: s , при которой $\delta\varphi = 0$, и a , при которой или для каждой пары слоев $\delta\varphi = \pi$, или полная разность фаз для всего слоя $\Delta\varphi = \pi$. Для определенности, следуя выводам [5], в дальнейшем будем обсуждать именно вторую возможность для a -конфигурации.

Существование в одном и том же материале s - и a -конфигураций означает наличие по крайней мере двух минимумов термодинамического потенциала и, следовательно, возможность фазового перехода между ними. Важно отметить, что s - и a -конфигурации отличаются не только геометрической структурой параметра порядка, но и физическими свойствами. Как хорошо известно [3, 8], неоднородное по пространству распределение директора с неизбежностью приводит к так называемой флексоэлектрической поляризации \mathbf{P}_f :

$$\mathbf{P}_f = e_1(\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n}) + e_3[\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}]. \quad (1)$$

Значения коэффициентов e_1 и e_3 в большинстве смектических жидких кристаллов порядка 10^{-10} – 10^{-11} Кл/м. Из-за нарушения одноосной симметрии в смектиках C выражение для \mathbf{P}_f имеет

значительно более сложный вид, чем (1), но для нашего рассмотрения потребуется только такая простая зависимость \mathbf{P}_f от директора \mathbf{n} .

Естественно, что в s - и a -конфигурациях распределения флексоэлектрических дипольных моментов различаются (см. формулу (1)). Поэтому фазовый переход между s - и a -конфигурациями может быть осуществлен под действием внешнего электрического поля. Именно такой сценарий изучен в работе [6] для свободно подвешенных пленок акиральных смектиков. Ниже мы обобщим этот механизм фазового перехода для киральных смектиков (обладающих сегнетоэлектрической поляризацией вдоль оси перпендикулярной плоскости наклона молекул) и в разд. 3 сравним полученные в рамках модели теоретические выражения с экспериментальными данными.

Прежде всего необходимо продемонстрировать теоретическую возможность самого факта существования s - и a -конфигураций в свободно подвешенных пленках наклонных смектиков. В соответствии со сказанным выше для описания упорядоченности в пленках наклонных смектиков можно ограничиться рассмотрением только полярного угла θ . В этом случае свободная энергия пленки в духе теории Ландау может быть представлена в виде следующего разложения:

$$F = \int_{-L/2}^{L/2} dz \left[\frac{1}{2} A \theta^2 + \frac{1}{4} B \theta^4 + \frac{1}{2} C \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right] + F_s. \quad (2)$$

Здесь A , B и C — феноменологические коэффициенты разложения, причем коэффициент A должен обращаться в нуль в точке T_c объемного фазового перехода из смектической фазы A в смектическую фазу C . Градиентный член учитывает обязательно существующую в пленке неоднородность параметра порядка по толщине¹⁾, а F_s описывает физическую модификацию свойств системы на границах — поверхностную энергию. Аналогично разложению (2) можно представить энергию F_s в следующем виде:

$$F_s = \frac{1}{2} A' \left[\theta^2 \left(-\frac{L}{2} \right) + \theta^2 \left(\frac{L}{2} \right) \right] + \frac{1}{4} B' \left[\theta^4 \left(-\frac{L}{2} \right) + \theta^4 \left(\frac{L}{2} \right) \right], \quad (3)$$

¹⁾ В рамках теории Ландау неоднородностью параметра порядка в плоскости слоя можно пренебречь, однако неоднородность по толщине, связанная с самим фактом конечности системы, должна быть учтена и в теории Ландау.

где коэффициенты A' и B' связаны со свойствами поверхности пленки, B' может считаться постоянной, а A' должен обращаться в нуль в точке поверхностного фазового перехода T_0 : $A' = \alpha'(T - T_0)$ и α' не зависит от T .

Эта теория (формула (3), в частности) является модификацией теории де Жена [9], в которой предполагалось, что поверхность индуцирует упорядочение за счет взаимодействия типа внешнего поля (т. е. линейного по параметру порядка). Линейное взаимодействие подразумевает, что на поверхности всегда существует наклон молекул. Поверхностная энергия (3) соответствует иной ситуации: наклон молекул появляется при определенной температуре, превышающей T_c , если $T_0 > T_c$, и при понижении температуры упорядочение возникает во внутренних слоях. Экспериментальные данные согласуются именно с таким сценарием фазового перехода в свободно подвешенных пленках, поэтому в (3) мы пренебрегли взаимодействием типа внешнего поля.

Обычно [9] для описания влияния поверхности используют так называемую экстраполяционную длину, которая в наших обозначениях (2), (3) может быть записана как $\lambda = C/A'$. Согласно знаку λ традиционно различают так называемые обыкновенный фазовый переход с $\lambda > 0$ (и, следовательно, поверхность подавляет объемный фазовый переход), необыкновенный фазовый переход при $\lambda < 0$ (и, следовательно, поверхность стимулирует фазовый переход) и специальный переход, промежуточный между обыкновенным и необыкновенным, с $\lambda = \infty$ (и, следовательно, в главном приближении поверхность не оказывает прямого влияния на фазовый переход). Отметим, однако, что даже в последнем случае из-за наличия градиентного члена в (2) (т. е. из-за чисто геометрических эффектов) температура фазового перехода в пленке может отличаться от T_c .

Согласно экспериментальным данным, во всех изученных до настоящего времени свободно подвешенных пленках наклонных смектиков [4–7] температура фазового перехода из смектической фазы A в смектическую фазу C в пленках на (20–30)°C выше точки объемного перехода T_c . Это обстоятельство показывает, что мы имеем дело с необыкновенным фазовым переходом, $\lambda < 0$. С другой стороны, как следует из (3), при $\lambda < 0$ (т. е. $A' < 0$) поверхностный фазовый переход имеет место при больших температурах, чем объемный ($T_0 > T_c$). Разумеется, при $T = T_c$ в результате установления объемного порядка поверхностные свойства также будут демонстрировать определенное критическое поведение. В об-

ласти $T_c < T < T_0$ (которой мы в основном и будем интересоваться в данной работе) объемная корреляционная длина конечна, что означает наличие некоторого профиля параметра порядка с максимумом на поверхности. Минимизация энергии (2) дает следующее уравнение Эйлера-Лагранжа:

$$\frac{d^2 m}{dx^2} = m + m^3, \quad (4)$$

где мы ввели безразмерные переменные

$$x = \frac{z}{\xi_b}, \quad m = \frac{\theta}{\theta_b}, \quad (5)$$

а величины ξ_b и θ_b в рамках теории среднего поля со свободной энергией (2) задаются выражениями

$$\xi_b = \sqrt{\frac{C}{\alpha(T - T_c)}}, \quad \theta_b = \sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{B}}.$$

Уравнение (4) должно быть дополнено граничными условиями

$$\pm \frac{C}{\xi_b} \left(\frac{dm}{dx} \right) \Big|_{x=\pm l} + \alpha'(T - T_0)m(\pm l) + \frac{\alpha B'(T - T_c)}{B} m^3(\pm l) = 0. \quad (6)$$

Здесь мы ввели безразмерную толщину пленки $2l \equiv L/\xi_b$. Рассмотрим случай (который и описывает наши экспериментальные данные), когда в свободно подвешенной пленке уже произошел поверхностный фазовый переход, но объемная фаза при этой температуре является смектиком *A*. Обычно при описании смектиков *C* важен учет слагаемого с θ^6 в разложении объемной свободной энергии. Однако в любом случае при достаточном удалении от T_c в сторону повышения температуры можно пренебречь нелинейными членами в уравнении (4) и найти его симметричное решение:

$$m = \text{const} \cdot \text{ch } x. \quad (7)$$

Подстановка (7) в граничные условия (6) позволяет найти температуру T_{0N}^s , ниже которой симметричное решение (7) соответствует упорядоченному состоянию пленки из N слоев:

$$T_{0N}^s = T_0 - \frac{C}{\alpha' \xi_b(T_{0N}^s)} \text{th} \left(\frac{L}{2\xi_b(T_{0N}^s)} \right). \quad (8)$$

Аналогичным образом можно найти антисимметричное решение

$$m = \text{const} \cdot \text{sh } x. \quad (9)$$

И такая конфигурация минимизирует свободную энергию пленки и удовлетворяет граничным условиям ниже температуры T_{0N}^a , получающейся из уравнения

$$T_{0N}^a = T_0 - \frac{C}{\alpha' \xi_b(T_{0N}^a)} \text{cth} \left(\frac{L}{2\xi_b(T_{0N}^a)} \right). \quad (10)$$

Решения обоих трансцендентных уравнений могут быть найдены численно и из них следует, что *s*-конфигурация всегда имеет более высокую температуру перехода, т. е. $T_{0N}^s > T_{0N}^a$. В эксперименте для тонких пленок при понижении температуры переход из смектической фазы *A* происходит именно в *s*-конфигурацию. Как легко увидеть непосредственно из разложения (2), *a*-конфигурация является (в отсутствие диполь-дипольных сил и внешнего поля) метастабильной.

Строго говоря, непрерывная теория Ландау-де Жена (2), (3) не должна описывать системы, состоящие из небольшого количества четко выраженных слоев. Особенно это обстоятельство могло бы быть существенным для тонких пленок смектика *C*, существующих в таком интервале температур, где объемная корреляционная длина порядка толщины пленок. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что континуальное приближение достаточно хорошо количественно объясняет наблюдаемую ситуацию. Частично это может быть связано с тем, что смектические жидкие кристаллы возникают, как правило, по механизму так называемой слабой кристаллизации [10] и связанная с дискретностью модуляции смектической плотности мала по сравнению со средней плотностью.

Для дальнейшего анализа нам потребуется также выражение для профиля параметра порядка в *s*-конфигурации. В наших обозначениях из (2), (3) имеем

$$\theta(x) = \theta_N \frac{\text{ch } x}{\text{ch}(L/2\xi_b)}, \quad (11)$$

где θ_N — значение параметра порядка на поверхности. В следующем разделе мы проведем обработку экспериментальных данных в соответствии с описанной выше теоретической моделью.

3. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Угол наклона молекул в пленке смектического жидкого кристалла *C** может быть получен из измерений оптического отражения для двух поляризаций света: параллельной и перпендикулярной плос-

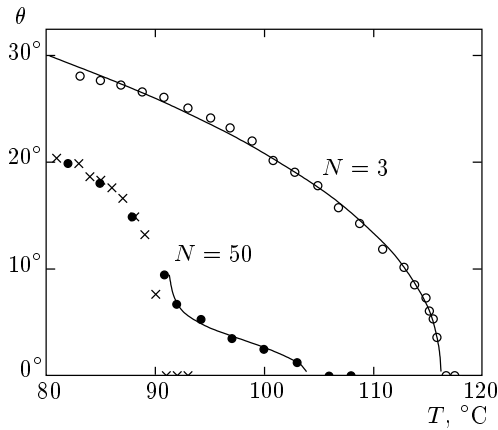


Рис. 1. Температурная зависимость среднего угла наклона молекул в пленках НОБАМБЦ толщиной $N = 3$ и $N = 50$ смектических слоев. Крестиками показана температурная зависимость угла наклона молекул в объемном образце [5]. Сплошные кривые — результаты подгонки

кости наклона молекул. Поскольку показатели преломления различаются для направлений в плоскости угла наклона молекул (n_e) и перпендикулярно ей (n_0), интенсивность отражения для двух поляризаций позволяет определить оптическую анизотропию, которая зависит от угла наклона молекул в смектическом слое. Процедура определения угла наклона молекул для пленок произвольной толщины подробно описана в работе [5]. Следует отметить, что, поскольку угол наклона молекул зависит от расстояния до поверхности пленки, в общем случае из эксперимента получается усредненное значение угла, причем тип усреднения зависит как от толщины пленки, так и от используемой экспериментальной методики.

Наиболее простая ситуация со сверхтонкими пленками, в которых корреляционная длина поверхностного упорядочения превышает половину толщины пленки ($\xi_b > L/2$). В этом случае угол наклона молекул практически постоянен по толщине пленки и для обработки экспериментальных данных может быть использовано простое выражение

$$\theta_N = \theta^{(0)} \left(\frac{T_{0N} - T}{T_{0N}} \right)^\beta, \quad (12)$$

где T_{0N} — температура перехода N -слойной пленки в смектическую фазу A . Здесь и далее в подобных степенных выражениях подразумевается абсолютная температура.

На рис. 1 приведены результаты измерений [5] усредненного угла наклона молекул для пленок с

$N = 3$ и $N = 50$ смектических слоев. Как будет показано ниже, в пленке с $N = 3$ во всем температурном интервале $\xi > L/2$, что позволило для описания температурной зависимости использовать выражение (12). Сплошная кривая на рис. 1 является результатом подгонки с $\beta = 0.46$, $\theta^{(0)} = 89.4^\circ$, $T_{0N} = 116.2^\circ\text{C}$.

Для толстых пленок ситуация более сложная и требует специального рассмотрения. Выражение для спектральной зависимости интенсивности отражения света может быть представлено в виде [11]

$$I(\lambda) = \frac{(n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi nNd/\lambda)}{4n^2 + (n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi nNd/\lambda)}, \quad (13)$$

где λ — длина волны света в вакууме. Для толстых пленок ($N > 40$) в смектической фазе C^* усредненный угол наклона молекул может быть определен по спектральному положению минимума отражения λ_{mC} . Если измерения отражения проводятся для света, поляризованного перпендикулярно плоскости наклона молекул, показатель преломления (n_0 — обыкновенный показатель преломления) не зависит от угла наклона молекул. В этом случае температурное смещение минимума отражения связано с изменением толщины пленки

$$L_C = \sum_{i=1}^N d_{Ci},$$

где d_{Ci} — толщина отдельного смектического слоя. При рассмотрении молекулы в виде жестких эллипсоидов толщина слоя d_{Ci} в смектической фазе C^* может быть представлена в виде

$$d_{Ci} = d_A \cos \theta_i, \quad (14)$$

где $d_A = L_A/N$ — толщина слоя в смектической фазе A с равными межплоскостными расстояниями. Условие для разности фаз в минимуме отражения света в этом случае принимает вид

$$\frac{2\pi n_0 d_A}{\lambda_{mC}} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i = k\pi. \quad (15)$$

Экспериментально определяемое отношение длин волн минимумов отражения $\lambda_{mC}/\lambda_{mA}$ для наклонной и ненаклонной структур согласно (15) имеет вид

$$\frac{\lambda_{mC}}{\lambda_{mA}} = \langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i. \quad (16)$$

Отсюда следует, что измеряемый в толстой пленке угол наклона молекул равен среднеквадратичному углу наклона молекул $\langle \theta \rangle \equiv \sqrt{\overline{\theta^2}}$:

$$\langle \theta \rangle = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_i^2 \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Выражение для $\langle \theta \rangle$ может быть легко получено из профиля параметра порядка (11) в смектической пленке C^* :

$$\langle \theta \rangle = \frac{\theta_N(T)}{2^{1/2} \operatorname{ch}(N/2\xi)} \left[1 + \frac{\xi}{N} \operatorname{sh} \left(\frac{N}{\xi} \right) \right]^{1/2}, \quad (18)$$

где $\xi = \xi^{(0)} [(T_c/(T - T_c))^\nu]$ — объемная корреляционная длина для наклона θ молекул в смектических слоях, выраженная в единицах толщины отдельного слоя. При подгонке экспериментальных данных для пленки с $N = 50$ с помощью формулы (18) были использованы величины $\theta^{(0)} = 89.4^\circ$, $\beta = 0.46$, полученные для тонкой пленки, и температура перехода в смектическую A -фазу $T_{0N} = 104^\circ\text{C}$. Результаты подгонки, приведенные на рис. 1, соответствуют $\xi^{(0)} = 0.75$ и $\nu = 0.37$. Значения $\theta^{(0)}$, β , $\xi^{(0)}$ и ν позволяют рассчитать как структурные, так и поляризационные характеристики пленки, а также смоделировать температурную зависимость перехода от поперечной к продольной сегнетоэлектрической поляризации в пленках различной толщины.

Далее нам также потребуется среднее арифметическое значение угла в s -конфигурации, которое легко находится из уравнения (11):

$$\bar{\theta} = \theta_N \frac{2\xi}{N} \operatorname{th} \frac{N}{2\xi}. \quad (19)$$

4. ПЕРЕХОД МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ С ПОПЕРЕЧНОЙ И ПРОДОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЯМИ

В смектических фазах C , C^* (киральная сегнетоэлектрическая) и C_A^* (киральная антисегнетоэлектрическая) минимумы энергии, соответствующие наклонной ориентации молекул, могут быть расположены при $\delta\varphi = 0$ и $\delta\varphi = \pi$. Реализация конкретного вида структуры (синклинной или антиклинной) зависит от относительной величины этих минимумов.

Мы рассмотрим несколько моделей перехода смектической пленки C^* из состояния с поперечной к состоянию с продольной поляризацией, которой могут обладать пленки с антисимметричным профилем параметра порядка. В отличие от [4, 5], где такая структура была названа C -конфигурацией и точно

не определялась, далее в первых двух моделях будет обсуждаться переход между s -конфигурацией и «перевернутой» s -конфигурацией, для которой в одной половине пленки (например, при $x > 0$) угол наклона задается обычной формулой (11): $\theta(x) \propto \operatorname{ch} x$, а в другой половине (при $x < 0$) — с помощью соотношения $\theta(-x) = -\theta(x)$. Эта антиклинная конфигурация \tilde{a} соответствует разрывному при $x = 0$ параметру порядка и как единое целое не описывается теорией Ландау (2), (3). Дело в том, что в киральных сегнетоэлектрических жидких кристаллах в присутствии внешнего электрического поля или ориентирующих поверхностей имеет место конкуренция киральности, вклад которой в энергию минимален при неоднородной (спиральной) ориентации молекул, и взаимодействия поляризации с полем, которое стремится однородно упорядочить молекулы, — как говорится, система фрустрирована. Эти конкурирующие тенденции особенно существенны в системах с пониженной размерностью (пленки), где одним из возможных механизмов устранения фрустрации является образование дефектов — доменных стенок, аналога абрикосовских вихрей в сверхпроводниках.

В первой из рассматриваемых моделей предполагается, что переход происходит, когда величина продольной флексоэлектрической поляризации сравнивается с классической сегнетоэлектрической поляризацией пленки. Как следует из формулы (1), для малых углов в \tilde{a} -конфигурации средняя по пленке продольная флексоэлектрическая поляризация \bar{P}_f зависит от разности углов наклона молекул на поверхности и в середине пленки $\theta_N - \theta(0)$ и величины флексоэлектрического коэффициента e_3 :

$$|\bar{P}_f| = \frac{\pi}{180} \frac{2e_3(\theta_N - \theta(0))}{Nd}, \quad (20)$$

где

$$\theta(0) = \frac{\theta_N}{\operatorname{ch}(N/2\xi)} \quad (21)$$

и $d \approx 3 \cdot 10^{-9}$ м — толщина смектического слоя. На рис. 2 (штриховые кривые) приведены температурные зависимости величины $P_{0f} = (\theta_N - \theta(0))/N$, пропорциональной средней флексоэлектрической поляризации, рассчитанные для $N = 50, 31, 25, 19, 14$ и 12. Продольная флексоэлектрическая поляризация обращается в нуль при температурах как объемного, так и поверхностного переходов. На этом же рисунке сплошными кривыми показаны температурные зависимости среднего угла наклона молекул $\bar{\theta}$ (формула (19)), который считается пропорциональным поперечной сегнетоэлектрической поляризации. Переориентация пленки с $N = 50$ в электрическом поле

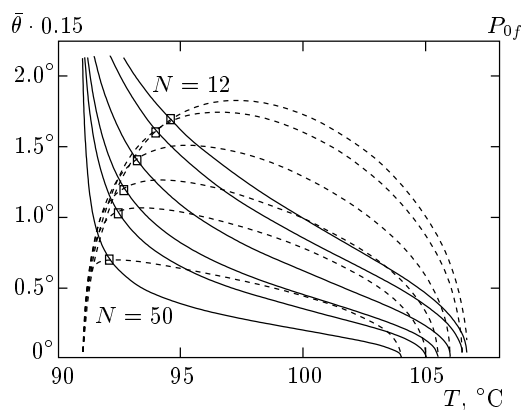


Рис. 2. Результаты расчета температурных зависимостей среднего угла наклона молекул $\bar{\theta}$ (сплошные кривые) и P_{0f} (штриховые кривые) для пленок толщиной 12, 14, 19, 25, 31 и 50 смектических слоев. Пересечения кривых, отмеченные светлыми квадратами, соответствуют температурам, при которых величина продольной поляризации равна величине поперечной поляризации, если $\epsilon_3 = 2.5 \cdot 10^{-12}$ Кл/м и $\bar{P}_0 = \bar{\theta} \cdot 2.1 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²

и переход от поперечной поляризации к продольной происходит при $T \approx 92^\circ\text{C}$, чему соответствует средний угол $\bar{\theta} \approx 4.7^\circ$. Величина поляризации при таком угле наклона для родственного жидкого кристалла ДОБАМБЦ $P_0 < 10^{-5}$ Кл/м² [12, 13]. При равенстве поперечной и продольной поляризаций флексоэлектрический коэффициент $\epsilon_3 < 2.5 \cdot 10^{-12}$ Кл/м, что заметно меньше типичных значений в жидких кристаллах (10^{-10} – 10^{-11} Кл/м). Из приведенных оценок следует, что при переходе флексоэлектрическая поляризация заметно превышает спонтанную сегнетоэлектрическую поляризацию P_0 . Однако окончательным аргументом в пользу того, что переход при $\bar{P}_0 = |\bar{P}_f|$ не происходит, служит сопоставление экспериментальных [5] и расчетных температур переходов в пленках различной толщины. Области температур, при которых наблюдаются переходы от поперечной поляризации к продольной, отмечены на рис. 3 горизонтальными отрезками, поскольку в эксперименте [5] наблюдался температурный гистерезис. Экспериментальную зависимость переходов не удастся описать в рассматриваемой модели даже при использовании необычно маленького значения флексоэлектрического коэффициента ϵ_3 . В качестве примера оценим температуры перехода сверху, считая, что $\epsilon_3 = 2.5 \cdot 10^{-12}$ Кл/м и $\bar{P}_0 = \bar{\theta} \cdot 2.1 \cdot 10^{-5}$ Кл/м². Это соответствует выбранному на рис. 2 масштабу: точки пересечения

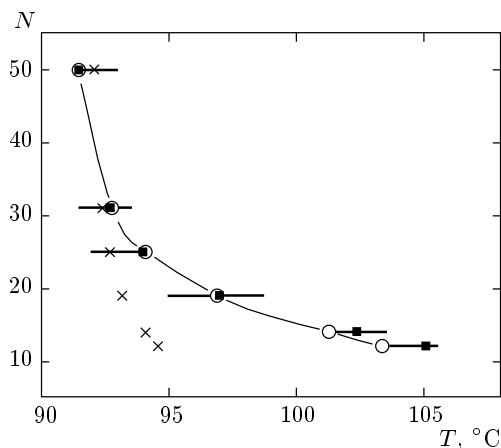


Рис. 3. Температуры переходов из состояния пленки с продольной поляризацией в состояние с поперечной поляризацией. Неопределенность в температурах переходов (горизонтальные линии) связана с гистерезисом [5]. Символами (x), (o) и (■) обозначены температуры, следующие из различных моделей переходов

сплошных и штриховых кривых для одного и того же N дают температуры, при которых продольная поляризация $|\bar{P}_f|$ в \tilde{a} -конфигурации сравнивается с поперечной поляризацией \bar{P}_0 в s -конфигурации. На рис. 3 крестиками показаны эти точки пересечения для различных N . Температура перехода увеличивается при утоньшении пленки, как и наблюдается в эксперименте. Однако получающаяся зависимость температуры от N при любом выборе ϵ_3 остается значительно слабее, чем наблюдаемая. Учет нелинейности в зависимости $P_0(\theta)$ при малых углах [14] приводит к еще большему расхождению этой модели с экспериментом. Напомним, что величина продольной флексоэлектрической поляризации рассчитана для случая \tilde{a} -конфигурации. Для случая антиклинной конфигурации a (9) продольная поляризация будет составлять еще большую величину, так как в этом случае $\theta(0) = 0$.

Во второй из рассматриваемых моделей предполагается, что электрическое поле переориентирует молекулы из минимума энергии, соответствующего синклинной ориентации s , в антиклинную \tilde{a} . Поскольку глубина минимумов тем больше, чем больше наклон молекул, такая переориентация может происходить в центре пленки, где угол θ мал. В духе теории Ландау естественно предположить, что разность энергий \tilde{a} - и s -конфигураций пропорциональна квадрату угла в центре пленки $\theta^2(0)$: $\Delta F = \gamma\theta^2(0)S$, где S — площадь пленки. Как уже

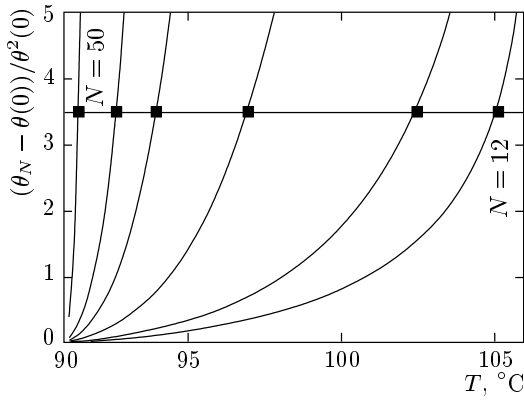


Рис. 4. Результаты расчета величин $y_N \equiv (\theta_N - \theta(0))/\theta^2(0)$ (сплошные кривые) для пленок толщиной 12, 14, 19, 25, 31 и 50 смектических слоев. Горизонтальная прямая соответствует $y = 3.5$. Точки пересечения кривых отмечены темными квадратиками

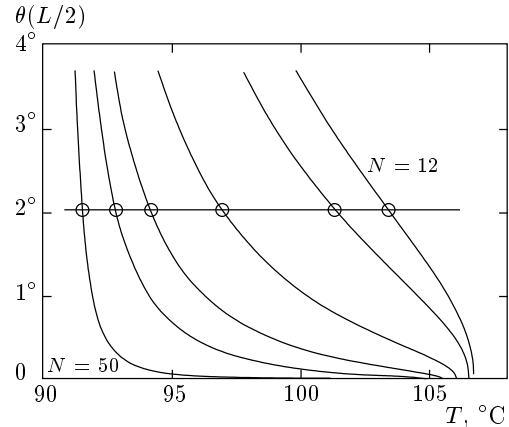


Рис. 5. Результаты расчета температурной зависимости угла наклона молекул $\theta(0)$ в центре пленок толщиной 12, 14, 19, 25, 31 и 50 смектических слоев. Горизонтальная прямая соответствует $\theta(0) = 2.04^\circ$

указывалось, в интересующем нас интервале температур при типичных для жидких кристаллов флексоэлектрических коэффициентах $|\overline{P}_f| \gg \overline{P}_0$, поэтому в электрическом поле E конфигурация \tilde{a} имеет меньшую энергию, если

$$\frac{\pi}{180} \frac{2e_3 E (\theta_N - \theta(0))}{Nd} NdS > \gamma \theta^2(0) S,$$

т. е. в момент перехода имеет место соотношение

$$\gamma = \frac{\pi e_3 E}{90} \frac{\theta_N - \theta(0)}{\theta^2(0)}.$$

С помощью найденных ранее параметров $\theta^{(0)}$, β , $\xi^{(0)}$ и ν на рис. 4 построены графики зависимости величин $y_N \equiv (\theta_N - \theta(0))/\theta^2(0)$ от температуры при различных N . Подгонкой коэффициента γ в этой модели можно добиться согласия следующих из расчета температур переходов с экспериментальными (квадраты на рис. 3): температуры переходов получаются как точки пересечения кривых и прямой $y \approx 3.5$ на рис. 4. Если $E = 10^3$ В/м и $e_3 = 10^{-11}$ Кл/м, то найденный таким образом коэффициент γ оказывается равным $1.2 \cdot 10^{-9}$ Дж/м², а разность минимумов энергий синклинной и антиклинной ориентаций для толстых пленок составляет примерно $8 \cdot 10^{-5}$ К на пару соседних молекул при плотности молекул в смектическом слое равной приблизительно $6 \cdot 10^{18}$ м⁻². Для второй модели существенно, что состояние с продольной поляризацией является именно \tilde{a} -конфигурацией.

В третьей предлагаемой модели считается, что переход происходит при некой малой величине угла

наклона молекул в центре пленки. Причиной, вызывающей переход, может быть конкуренция взаимодействия между ближайшими слоями и следующими за ближайшими слоями смектика [15, 16]. Эти взаимодействия стабилизируют различные взаимные ориентации молекул в смектических слоях и при малых углах наклона могут приводить к переориентации молекул в центре пленки. Такой же переход может вызвать электростатическое взаимодействие зарядов, индуцированных градиентом поляризации в верхней и нижней частях пленки [17]. В то время как для s -конфигурации знаки электрических зарядов в двух половинах пленки одинаковы, в антисимметричной конфигурации они разные. Последнее приводит к понижению электростатической энергии пленки и может вызвать ее переориентацию.

На рис. 5 для пленок различной толщины приведена температурная зависимость угла наклона молекул в центре пленки (21). Температуры переходов, полученные как точки пересечения кривых и прямой, соответствующей $\theta = 2.04^\circ$, показаны на рис. 3 светлыми кружками. Как видно на рис. 3, подбором угла $\theta(0)$, при котором происходит переход, можно добиться согласия температур переходов с экспериментом.

В двух последних моделях, позволяющих описать температурную зависимость переходов, состояния пленки при нулевом поле различны. В модели, в которой переход происходит при малом фиксированном значении $\theta(0)$, пленка даже в нулевом поле

при высокой температуре должна обладать продольной поляризацией. Во второй модели переход происходит под действием электрического поля, т. е. в нулевом поле при высокой температуре пленка должна обладать поперечной поляризацией. Такая ситуация наблюдается в смектических жидких кристаллах C^* с малой величиной сегнетоэлектрической поляризации [17]. Именно к этому классу жидких кристаллов принадлежит НОБАМБЦ. Таким образом, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать выбор в пользу модели, в которой электрическое поле переводит смектическую структуру из минимума энергии, соответствующего синклинной ориентации молекул в центре пленки, в минимум, соответствующий антиклинной ориентации. Этот переход происходит практически при тех же малых значениях угла наклона молекул в центре пленки, что и в третьей из рассматриваемых моделей (около $1-2^\circ$). Модель, в которой переход происходит при фиксированном угле $\theta(0)$, может быть применима для веществ с большой величиной поперечной сегнетоэлектрической поляризации. Однако отсутствие достаточного набора экспериментальных данных для этого класса веществ (температурных зависимостей угла наклона молекул и температур переполяризации пленок) не позволяет в настоящее время провести количественное сопоставление модели с экспериментом.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные данные по температурной зависимости угла наклона молекул могут быть описаны в рамках феноменологической модели тонких смектических пленок C^* . Из сопоставления с экспериментом определены фигурирующие в теории параметры (критические индексы корреляционной длины, параметра порядка и т. д.). Последнее позволило рассчитать макроскопические характеристики пленки, в частности, температурную зависимость продольной сегнетоэлектрической поляризации. Проанализированы три возможные модели перехода пленки от состояния с поперечной поляризацией при симметричном профиле параметра порядка к состоянию с продольной поляризацией (антисимметричный профиль параметра порядка). Возможность расчета макроскопических характеристик пленок позволила выбрать модель, адекватно описывающую как температуры переходов в электрическом поле, так и состояние пленки в отсутствие внешнего поля.

Специального рассмотрения требует вопрос о поверхностной поляризации и о граничных условиях для этой поляризации. Например, если на границах имеет место полярное сцепление, то это автоматически должно индуцировать наклон молекул, причем на двух границах этот наклон имеет противоположные знаки (a -конфигурация). В свою очередь такая конфигурация неизбежно ведет к упругой энергии деформации директора, пропорциональной $1/L$. Для тонких пленок такая конфигурация, разумеется, невыгодна, что должно привести к s -конфигурации (выигрыш в энергии деформации превысит проигрыш в энергии полярного сцепления).

В данной работе мы ограничились «минимальной» моделью, описывающей переход из состояния с поперечной в состояние с продольной поляризацией. С другой стороны, отмеченная во Введении возможность микроскопической антиклинной конфигурации ($\delta\varphi = \pi$ для соседних слоев) требует включения не только сегнетоэлектрической поляризации P_0 , но и антисегнетоэлектрической P_a . Учет дополнительных взаимодействий, а также дискретность тонких пленок может привести к значительно более богатым и тонким явлениям, чем описанные и объясненные в нашей работе. Так, например, наблюдаемую зависимость температуры поверхностного перехода от толщины для толстых пленок невозможно получить в рамках простой теории, описывающей a -конфигурацию. Если же допускать существование \tilde{a} -конфигурации, то для объяснения поведения такой чувствительной к изменению параметров величины, как температура перехода, необходимо явно учитывать соответствующие вклады в энергию.

К сожалению, используемая экспериментальная методика (измерение фактически среднего по пленке угла наклона) не позволяет различить многие микроскопические конфигурации, поэтому в данной работе мы и не обсуждаем эти вопросы более подробно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-02-16507), программы «Статистическая физика» и фонда INTAS (грант № 97-30234). Один из авторов (С. М.) благодарит DFG за финансовую поддержку (грант КО 1391/4-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Friedel, *Ann. de Phys.* **18**, 273 (1922).
2. P. S. Pershan, *Structures of Liquid Crystal Phases*, World Scientific, Singapore (1988).
3. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1993).
4. П. О. Андреева, В. К. Долганов, К. П. Мелетов, Письма в ЖЭТФ **66**, 442 (1997).
5. P. O. Andreeva, V. K. Dolganov, R. Fouret, C. Gors, and E. I. Kats, *Phys. Rev. E* **59**, 4143 (1999).
6. D. R. Link, G. Natale, J. E. MacLennan, N. A. Clark, M. Walsh, S. S. Keast, and M. E. Neubert, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3665 (1999).
7. M. Kimura, D. Kang, and C. Rosenblatt, *Phys. Rev. E* **60**, 1867 (1999).
8. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press, New York (1977).
9. K. Binder, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and J. L. Leibowitz, Vol. 8, Academic Press, London (1986).
10. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, *Phys. Repts.* **228**, 1 (1993).
11. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York (1964).
12. Б. И. Островский, А. З. Рабинович, А. С. Сонин, Б. А. Струков, Н. И. Чернова, Письма в ЖЭТФ **25**, 70 (1977).
13. С. А. Пикин, *Фазовые переходы в жидких кристаллах*, Наука, Москва (1980).
14. S. Dumrongrattana, C. C. Huang, G. Nounesis, S. C. Lien, and J. M. Viner, *Phys. Rev. A* **34**, 5010 (1986).
15. B. Rovsek, M. Cepic, and B. Zeks, *Phys. Rev. E* **54**, R3113 (1996).
16. B. Rovsek, M. Cepic, and B. Zeks, *Phys. Rev. E* **62**, 3758 (2000).
17. P. M. Johnson, D. A. Olson, S. Pankratz, Ch. Bahr, J. W. Goodby, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **62**, 8106 (2000).