

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ДОЛГАНОВ ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

САМООРГАНИЗАЦИЯ И СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ
В СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ И ТОНКИХ
ПЛЁНКАХ

01.04.07 — физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Черноголовка – 2014

Содержание

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 Обзор литературы по теме диссертации	19
1.1. Самоорганизация частиц в жидких кристаллах	19
1.2. Полярные фазы жидких кристаллов	43
1.3. Тонкие смектические плёнки	68
ГЛАВА 2 Вещества и методики исследования	93
2.1. Использованные вещества	93
2.2. Экспериментальные методики	98
ГЛАВА 3 Самоорганизация частиц в смектических плёнках	104
3.1. Частицы с топологическими дефектами в плёнке и на границе частиц. Структуры из частиц в смектических плёнках	104
3.2. Трансформация дипольных частиц. Переход дефекта на границу частицы	117
3.3. Коллективное поведение частиц, индуцированных освещением в фоточувствительных пленках	125
3.4. Форма капель нематика в смектических плёнках при высокой тем- пературе и их самоорганизация	131
ГЛАВА 4 Трансформация межчастичного взаимодействия и структур из частиц в смектических плёнках	137
4.1. Зависимость конфигурации с-директора и межчастичного взаи- модействия от хиральности жидкокристаллической среды . . .	137

4.2. Трансформация топологических диполей и межчастичного взаимодействия в полярных плёнках при изменении температуры	148
4.3. Частицы с противоположным направлением топологического дипольного момента	159
ГЛАВА 5 Структуры и фазовые переходы в полярных смектических жидких кристаллах	164
5.1. Двухкомпонентный параметр порядка полярных смектических фаз. Формирование многообразия полярных структур	164
5.2. Последовательности полярных структур, образующиеся при изменении температуры	181
5.3. Раскрутка спиральной структуры антисегнетоэлектрических жидких кристаллов в электрическом поле. Структура солитона в антисегнетоэлектрическом жидком кристалле	192
5.4. Поведение полярных субфаз в электрическом поле	202
ГЛАВА 6 Фазовые переходы в тонких свободно подвешенных смектических плёнках	211
6.1. Фазовые переходы в полярных свободно подвешенных плёнках, влияние поверхности и ограниченных размеров на межслоевое упорядочение	211
6.2. Фазовые переходы и текстуры в тонких плёнках гексатического жидкого кристалла	227
6.3. Влияние поверхности на кристаллизацию в плёнках смектического C жидкого кристалла	234
ГЛАВА 7 Дефекты в свободно подвешенных смектических плёнках	241

7.1. 2π - и π -стенки в неполярных смектических жидких кристаллах в магнитном поле	241
7.2. Плёнки антисегнетоэлектрика в электрическом и магнитном поле	244
7.3. Анизотропия упругих констант в сегнетоэлектрике. Структура стенок в электрическом и магнитном поле	248
7.4. Модулированные текстуры в мениске смектических плёнок . . .	255
 ГЛАВА 8 Смектические плёнки вблизи температур структурной неустойчивости	 262
8.1. Утоньшение свободно подвешенных смектических плёнок. Взаимодействие поверхностей	262
8.2. Послойное утолщение фоточувствительных свободно подвешенных плёнок при освещении	269
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	 275
 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	 279

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы в течение длительного времени находятся в центре внимания исследователей. Решение актуальных проблем физики конденсированного состояния включало в себя исследования жидких кристаллов. Фундаментальные исследования в области физики жидких кристаллов всегда были непосредственно связаны с практическими применениями, поэтому интерес к полярным смектическим жидким кристаллам связан в том числе с возможностью их практического использования. Жидкие кристаллы образованы анизотропными молекулами и характеризуются ориентационным упорядочением. В последнее десятилетие большой интерес в физике жидких кристаллов вызывают смектические структуры, имеющие в дополнение к ориентационному слоёвое упорядочение [1]. Смектические жидкие кристаллы образуют большое число фаз. Хиральность молекул приводит к появлению электрической поляризации, параллельной плоскости слоя и перпендикулярной плоскости наклона молекул [2]. После обнаружения сегнетоэлектричества в жидких кристаллах был открыт целый ряд сегнетиэлектрических и антисегнетоэлектрических смектических структур с многослойной периодичностью [3]. Причины существования многообразия полярных структур к началу выполнения работы были поняты не до конца.

Благодаря слоевой структуре смектические жидкие кристаллы могут образовывать свободно подвешенные плёнки [4, 5]. Свободно подвешенные смектические плёнки обладают целым рядом необычных и уникальных свойств, делающих их интересными объектами для исследований. Плёнки смектических жидких кристаллов могут быть приготовлены толщиной в несколько молекулярных слоёв (наноплёнки), что делает их удобными объектами для изучения трансформации структуры и физических свойств при переходе от объёмных образцов к наноразмерным. Более того, исследования свободно подвешенных плёнок позволяет решать многие вопросы, относящиеся к структуре и фазовым переходам в объёмных образцах.

В поле молекулярного упорядочения жидких кристаллов могут образовываться различные структуры, точечные, линейные дефекты. С фрустрацией связано образование ряда полярных фаз, периодических структур в плёнках. В поле молекулярного упорядочения может происходить самоорганизация частиц, образование упорядоченных структур. Обнаружение этих эффектов открыло новые направления в исследованиях жидких кристаллов. Жидкие кристаллы во многих случаях могут служить модельными объектами для исследований в таких актуальных направлениях физики конден-

сированного состояния как изучение фрустрированных структур, самоорганизации и поверхностных явлений.

Цели и задачи исследования

Цель работы — исследование самоорганизации и структурного упорядочения в смектических жидких кристаллах и тонких плёнках. Основные задачи исследования можно сформулировать следующим образом:

- Изучение самоорганизации частиц в свободно подвешенных смектических плёнках. Поиск возможностей управления взаимодействием частиц и их самоорганизацией.
- Теоретическое описание структурного упорядочения в многослойных смектических полярных структурах.
- Исследование упорядочения в сверхтонких смектических плёнках, переходов с изменением упорядочения, линейных дефектов. Влияние поверхности и ограниченных размеров на стабильность плёнок, их структуру.

Актуальность темы исследования связана со следующими обстоятельствами:

К началу выполнения диссертационной работы возникло несколько новых направлений в исследовании жидких кристаллов. В 1997 году был обнаружен новый механизм взаимодействия и самоорганизации частиц в анизотропных жидкокристаллических средах [6]. Взаимодействие связано с деформацией частицами поля молекулярного упорядочения жидкого кристалла и определяется граничными условиями (ориентацией молекул жидкого кристалла) на поверхности частиц. Топологические дефекты жидкого кристалла играют первостепенную роль во взаимодействии и процессах самоорганизации частиц. Самоорганизация происходит в доступном для человеческого восприятия пространственно-временном масштабе. Частицы могут взаимодействовать на больших расстояниях, самоорганизация происходит с образованием устойчивых структур из частиц. В этих исследованиях можно было не только наблюдать процессы самоорганизации, но и были визуализированы межчастичные взаимодействия, приводящие к самоорганизации. Изучение процессов самоорганизации актуально не только для физики жидких кристаллов, но и для смежных научных областей, например, таких как получение упорядоченных коллоидных структур, самоорганизация биологических объектов. Что касается практических приложений, в настоящее время становится ясно, что массовое создание микро- и наноструктур из частиц, материалов на их основе невозможно без учета и использования процессов самоорганизации. Использование самоорганизации

в анизотропных жидкокристаллических средах — одно из перспективных направлений решения таких задач.

Первые работы по изучению самоорганизации частиц были выполнены на нематических жидких кристаллах. Ко времени начала выполнения диссертационной работы в исследованиях самоорганизации в смектических жидких кристаллах были сделаны фактически только первые шаги. Взаимодействие частиц и их самоорганизация в нематических жидких кристаллах и в смектических плёнках различаются, что связано с рядом принципиальных отличий в структуре этих сред. К началу выполнения работы перед исследователями стоял целый ряд задач. Необходимо было понять какие взаимодействия, приводящие к самоорганизации, могут реализоваться в смектических жидких кристаллах, получить, используя эти взаимодействия, самоорганизованные структуры, а также разработать основы управляемой самоорганизации, когда контролируемым образом изменяется взаимодействие между частицами.

Другим важным результатом, полученным в эти же годы было обнаружение многослойного упорядочения в полярных смектических жидких кристаллах [7]. Структурными единицами в данном случае являются смектические слои. В работах, выполненных в Брукхевенской национальной лаборатории сотрудниками Bell Laboratories и ряда университетов США, Франции и Великобритании [8, 9], был определён период упорядочения ряда фаз, образующиеся многослойные структуры могут быть соизмеримыми и несоизмеримыми со слоевым упорядочением. Соразмерные полярные структуры можно представить себе как состоящие из периодически повторяющихся наноразмерных единиц (блоков) из смектических слоёв, образующих структуры, модулированные длинноволновым спиральным упорядочением. Несоразмерные структуры являются короткошаговыми спиральными структурами. Большое число исследований, последовавших за первыми публикациями, было направлено на установление структуры блоков соизмеримых фаз и ориентационной структуры несоизмеримых фаз.

Однако несмотря на существенный прогресс, целый ряд принципиально важных вопросов оставался не выясненным. Ещё де Жен указывал, что в смектиках с наклонной ориентацией молекул, к которым принадлежат полярные жидкие кристаллы, параметр порядка двухкомпонентный [1]. Полярную и азимутальную ориентацию молекул в слоях можно трактовать как модуль и фазу параметра порядка. Актуальными вопросами к началу выполнения работы, в частности, были следующие: какие взаимодействия участвуют в образовании различных структур, какие новые, не наблюдавшиеся

ранее структуры могут при этом возникнуть, к каким последствиям может привести пространственное изменение модуля параметра порядка и как экспериментально обнаружить изменение модуля параметра порядка. К этим проблемам примыкает вопрос о трансформации структуры ряда полярных жидких кристаллов (антисегнетоэлектрик, несоразмерные со слоевым периодом структуры) в электрическом поле. Исследования в этих направлениях важны для практического применения полярных жидких кристаллов.

Основные работы по определению структуры многослойных полярных фаз (как рентгеновские, так и оптические) были проведены на свободно подвешенных плёнках. Во многих исследованиях использование плёнок имеет целый ряд преимуществ по сравнению с образцами в оптических ячейках. Благодаря двум свободным (не граничащим с подложкой) поверхностям, можно приготовить плёнки высокого качества, однородной толщины, без структурных дефектов. Могут быть приготовлены сверхтонкие плёнки толщиной от двух молекулярных слоёв. Толщина плёнок контролируется оптическими методами. Несмотря на то, что свободно подвешенные плёнки исследуются уже продолжительное время (о наблюдении свободно подвешенных смектических плёнок сообщал ещё Жорж Фридель в 1922 г. [10]), синтез новых веществ, прогресс в экспериментальных методиках и теории поставил перед экспериментаторами новые задачи принципиального характера. К ним относятся вопросы устойчивости слоевой структуры сверхтонких плёнок, связи её с поверхностным упорядочением и взаимодействием поверхностей, влияние поверхности и ограниченных размеров на упорядочение смектических слоёв и фазовые переходы, связь структуры линейных и точечных топологических дефектов с характеристиками поля молекулярного упорядочения.

Научная новизна

Представленные в диссертации научные результаты являются существенно новыми по сравнению с уровнем знаний, существовавшим до выполнения данной работы, что относится как к экспериментальным, так и к теоретическим результатам. Обнаружен ряд эффектов, позволяющих трансформировать межчастичное взаимодействие в смектических плёнках. Установлена роль хиральности жидкокристаллической среды в самоорганизации частиц. Как фаза, так и модуль параметра порядка (азимутальное и полярное упорядочение молекул) могут участвовать в формировании многослойных полярных структур. Впервые изучены как 2π -, так и π -стенки в тонких свободно подвешенных смектических плёнках в магнитном поле. Получен ряд новых результатов отно-

сительно устойчивости слоистой структуры свободно подвешенных смектических плёнок. Впервые определена энергия взаимодействия поверхностей свободно подвешенных плёнок в области температур структурной неустойчивости плёнок, приводящей к переходам утоньшения. Впервые наблюдался обратный по отношению к широко исследуемому эффекту утоньшения плёнок эффект послойного утолщения плёнок при освещении фоточувствительных жидких кристаллов.

Теоретическая и практическая ценность работы

Полученные в работе результаты могут быть применены для дальнейшего развития теории смектических жидких кристаллов, тонких плёнок, самоорганизации в конденсированных средах, а также могут найти применение в различных областях, связанных с практическими приложениями жидких кристаллов. Эффекты изменения межчастичного взаимодействия могут быть применены для создания материалов с перестраиваемой структурой на основе самоорганизующихся частиц в анизотропных средах. Полученные результаты важны для построения полной теории, описывающей структуру и свойства полярных жидкокристаллических фаз. Расчёты трансформации структур в электрическом поле важны для создания физических основ разработки нового поколения устройств отображения информации.

Методы исследования

В экспериментальных исследованиях применялся комплекс оптических методов. Сверхтонкие свободно подвешенные смектические плёнки для экспериментальных исследований толщиной от двух до сотен молекулярных слоёв без структурных дефектов готовились автором. Толщина плёнок (число молекулярных слоёв) определялась оптическим методом. В тонких плёнках (толщиной до 10 молекулярных слоёв) число слоёв определялось с абсолютной точностью. Значительная часть измерений проведена с использованием поляризованной и деполяризованной оптической микроскопии, что позволило визуализировать поле молекулярного упорядочения в сверхтонких плёнках, исследовать ориентационные дефекты, наблюдать фазовые переходы в единичных молекулярных слоях. До работ автора такие исследования смектических плёнок в России не проводились. Определённым методическим достижением автор считает проведение исследований сверхтонких смектических плёнок в магнитном поле. В этих измерениях должно быть обеспечено высокое оптическое разрешение, возможность поворота образца и магнитного поля на большие углы, хорошее термостатирование. В других лабораториях как в нашей стране, так и за рубежом такие исследования не проводились.

Исследования автором проведены впервые, что, в частности, позволило впервые наблюдать и всесторонне исследовать как 2π -, так и π -стенки в смектических плёнках в магнитном поле, исследовать процессы самоорганизации частиц в смектических плёнках с ориентированным полем молекулярного упорядочения.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы. В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, описаны полученные к началу выполнения работы экспериментальные и теоретические результаты.

Во второй главе описываются применявшиеся в работе вещества и методики исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования самоорганизации частиц в свободно подвешенных жидкокристаллических плёнках. Изучена самоорганизация при различных типах межчастичных взаимодействий, получены ранее не наблюдавшиеся структуры из частиц.

Четвёртая глава посвящена исследованию влияния хиральности на межчастичное взаимодействие в смектических плёнках. Реализована трансформация межчастичного взаимодействия, что позволило получить новые типы структур из частиц. Обнаружена нетривиальная зависимость положения дефектов у частиц от их размера.

В пятой главе приведены результаты расчётов смектических структур в рамках дискретной теории Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка. В расчётах получены последовательности структур, соответствующие наблюдаемым в экспериментах. Рассчитана трансформация структур во внешнем поле.

В шестой главе приводятся результаты экспериментального исследования структур и фазовых переходов в тонких свободно подвешенных плёнках смектических жидких кристаллов. Исследованы индуцированные поверхностью переходы с образованием структур, не наблюдающихся в объёмных образцах.

В седьмой главе приведены результаты исследования линейных ориентационных дефектов в свободно подвешенных полярных и неполярных плёнках.

В восьмой главе приведены результаты исследования стабильности свободно подвешенных жидкокристаллических плёнок. Неустойчивость слоевой структуры может возникнуть при нагреве плёнки вблизи температур послойных переходов утоньшения, а также при внешних воздействиях, таких как освещение плёнки.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Исследование самоорганизации частиц в полярных свободно подвешенных смектических плёнках с дефектом на границе частиц. В полярных плёнках топологический дефект может располагаться в плёнке рядом с частицей и на границе частиц. Топологический дефект может находиться на различных расстояниях от частицы и перемещаться из плёнки на границу частицы, что приводит к изменению равновесных межчастичных расстояний в образованных частицами структурах. Дано объяснение обнаруженному эффекту.
2. В смектических плёнках получены новые, не наблюдавшиеся ранее структуры из частиц, в том числе двумерные структуры с гексагональным и квадратным упорядочением. Изучена зависимость периода структуры от размера частиц. Получены димеры из частиц с противоположно направленными топологическими дипольными моментами.
3. Хиральность приводит к кардинальному изменению межчастичных взаимодействий в свободно подвешенных смектических пленках. Впервые исследования самоорганизации проведены в пленках, образованных рацемической смесью оптических изомеров и хиральными изомерами, что позволило обнаружить эффекты, связанные с хиральностью. При одних и тех же граничных условиях на границе частиц в нехиральных пленках образуются частицы с квадрупольным взаимодействием, в хиральных пленках — частицы дипольного типа. Дано объяснение наблюдаемому эффекту, связанное с наличием линейной упругости поля молекулярного упорядочения в плёнках с нарушением зеркальной симметрии.
4. В полярных смектических плёнках получены частицы с различным вкладом дипольного и квадрупольного взаимодействия в общее взаимодействие частиц. Впервые в смектических плёнках наблюдались частицы с квадрупольной конфигурацией *c*-директора и радиальной ориентацией молекул на границе частиц. Изучены капли нематика некруглой формы в смектических плёнках, зависимость их формы от размера. Впервые осуществлено изменение межчастичных расстояний в самоорганизующихся цепочках из частиц более чем в три раза.
5. В смектических плёнках при изменении температуры реализовано изменение направления топологического дипольного момента частиц на противоположное. Обнаруженный эффект позволил трансформировать межчастичное взаимодействие, в частности, притяжение между частицами изменять на отталкивание.

6. С использованием модели Ландау фазовых переходов показано, что полярные смектические структуры могут быть образованы с пространственным изменением фазы и модуля параметра порядка. Изменение модуля параметра порядка может приводить к образованию многообразия полярных смектических структур. В расчётах получены последовательности структур при изменении температуры, соответствующие экспериментально наблюдаемым. С использованием модели Ландау фазовых переходов предсказано существование ряда многослойных полярных структур.
7. Расчёт раскрутки спирали антисегнетоэлектрического жидкого кристалла во внешнем электрическом поле. Зависимости периода структуры от поля и критического поля раскрутки спирали от материальных параметров кардинальным образом отличаются от известных ранее зависимостей в сегнетоэлектрике. Расчёт структуры солитона в антисегнетоэлектрическом жидком кристалле, его эволюции при изменении величины поля.
8. Расчёт трансформации в электрическом поле короткошаговой спирали SmC_α^* с сегнетоэлектрическим типом упорядочения, образованной в результате фрустрационного межслоевого взаимодействия. Переход в плоскую структуру может кардинальным образом отличаться от рассматривавшегося ранее механизма раскрутки спирали, образованной хиральным взаимодействием. Происходит переход в модулированную структуру, период которой при изменении поля остаётся конечным. Плоская структура образуется посредством уменьшения амплитуды модуляции.
9. Впервые в свободно подвешенных смектических плёнках в магнитном поле наблюдались как 2π -, так и π -стенки, определена структура π -стенок в магнитном поле. Структура стенок существенно зависит от их ориентации относительно направления поля. Впервые наблюдался распад 2π -стенки на две π -стенки при изменении ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки. Исследование π -стенок в плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла в магнитном поле. Определение анизотропии двумерной ориентационной упругости поля молекулярного упорядочения и зависимости ориентационных упругих констант в сверхтонких неполярных смектических плёнках от их толщины. Изучение зависимости анизотропии ориентационной упругости смектического C^* жидкого

кристалла от поляризации.

10. В тонких полярных свободно подвешенных смектических плёнках обнаружены и изучены переходы, индуцированные поверхностью и ограниченным размером образцов с образованием структур, не наблюдающихся в объёмных образцах. В тонких плёнках, обладающих низкотемпературной антисегнетоэлектрической фазой, при высокой температуре вместо короткошаговой спирали объёмного образца наблюдались планарные структуры.
11. Исследование влияния поверхности на кристаллизацию в тонких свободно подвешенных плёнках смектического C жидкого кристалла. В поверхностных слоях плёнок может происходить двустадийная кристаллизация, при которой поверхность индуцирует переход в промежуточную структуру, отсутствующую в объёмном образце.
12. Обнаружены эффекты, связанные с устойчивостью слоевого упорядочения свободно подвешенных плёнок. Обнаружено утолщение плёнок фоточувствительного жидкого кристалла при освещении, обратное известному и широко исследуемому эффекту утоньшения. Предложено объяснение наблюдаемого явления. Впервые определена энергия взаимодействия поверхностей плёнки в области переходов утоньшения. Скачкообразное изменение энергии при утоньшении приводит к стабилизации слоевой структуры. Обнаружена периодическая модуляция высоты переходного слоя (мениска) между полярной свободно подвешенной смектической плёнкой и объёмным материалом.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Dolganov P.V., Goodby J.W., Seed A. Optical reflectivity study of synclinic and anticlinic structures in thin freely suspended smectic films. // Eur. Phys. J. E 2000. V. 3. No. 1. P. 7–10.
2. Dolganov P.V., Suzuki Y., Fukuda A. Structural transitions in thin free-standing films of an antiferroelectric liquid crystal exhibiting the smectic- C_α^* phase in the bulk sample. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 3. P. 031702-1–031702-7.
3. Dolganov P.V., Demikhov E.I., Suzuki Y., Fukuda A. Temperature- and Field-Induced Transitions in Free-Standing Films of an Antiferroelectric Liquid Crystal. // ЖЭТФ 2002. Т. 122. № 4. С. 840–848.

4. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dmitrienko V.E., Kats E.I. Polar Smectic Subphases: Phase Diagrams, Structures and X-ray Scattering. // Письма в ЖЭТФ 2002. Т. 76. № 8. С. 579–582.
5. Долганов П.В. и Болотин Б.М. Ориентационные дефекты в свободно подвешенных смектических C плёнках. // Письма в ЖЭТФ 2003. Т. 77. № 8. С. 503–508.
6. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., Kats E.I. Structures and phase transitions in polar smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. No. 4. P. 041716-1–041716-12.
7. Dolganov P.V., Demikhov E.I., Dolganov V.K., Bolotin B.M., and Krohn K. Collective behavior of light-induced droplets in smectic membranes. // Eur. Phys. J. E 2003. V. 12. No. 4. P. 593–597.
8. Dolganov P.V., B.M. Bolotin, and Fukuda Atsuo. 2π and π walls in antiferroelectric Smectic- C_A^* and Smectic- C free-standing films. // Phys. Rev. E 2004. V. 70. No. 4. P. 041708-1–041708-6.
9. Bougrioua F., Cluzeau P., Dolganov P., Joly G., Nguyen H.T., Dolganov V.K. Light-Induced Layer by Layer Thickening in Photosensitive Liquid Crystal Membranes. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. No. 2. P. 027802-1–027802-4.
10. Dolganov P.V., Cluzeau P., Joly G., Dolganov V.K., Nguyen H.T. Interaction of surfaces in smectic membranes and their instability near thinning transitions. // Phys. Rev. E 2005. V. 72. No. 3. P. 031713-1–031713-5.
11. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Ferroelectricity-induced effects in interaction and self-organization of inclusions in smectic membranes. // Europhys. Lett. 2006. V. 76. No. 2. P. 250-256.
12. Dolganov P.V., Belov K.I., Dolganov V.K., Demikhov E.I., Bolotin B.M., and Kats E.I. Structures and orientational transitions in thin smectic films of tilted hexatic. // ЖЭТФ 2006. Т. 129. № 4. С. 700–709.
13. Dolganov P.V., Dolganov V.K. Director configuration and self-organization of inclusions in two-dimensional smectic membranes. // Phys. Rev. E 2006. V. 73. No. 4. P. 041706-1–041706-10.
14. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Kats E.I., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary in ferroelectric smectic membranes. // Phys. Rev. E 2007. V. 75. No. 3. P. 031706-1–031706-8.

15. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Shape of nematic droplets in smectic membranes. // *Europhys. Lett.* 2007. V. 78. No. 6. P. 66001-1–66001-5.
16. Долганов П.В., Нгуен Х.Т., Джоли Ж., Кац Е.И., Долганов В.К., Клузо Ф. Стабильность свободно подвешенных жидкокристаллических плёнок, измерение энергии взаимодействия поверхностей плёнок. // *ЖЭТФ* 2007. Т. 132. № 3. С. 756–764.
17. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Different mechanisms of nucleation and self-organization of droplets in ferroelectric smectic membranes. // *Eur. Phys. J. E* 2008. V. 25. No. 1. P. 31-37.
18. Dolganov P.V., Zhilin V.M. Field-induced structures and transitions in chiral antiferroelectric liquid crystals. // *Phys. Rev. E* 2008. V. 77. No. 3. P. 031703-1–031703-6.
19. Dolganov P.V., Cluzeau P. Influence of chirality on director configuration and droplet interaction in ferroelectric free-standing films. // *Phys. Rev. E* 2008. V. 78. No. 2. P. 021701-1–021701-4.
20. Dolganov P.V., Kats E.I., Dolganov V.K., Cluzeau P. Dimer structures formed in smectic films by inclusions with parallel and antiparallel topological dipole moments. // *Письма в ЖЭТФ* 2009. Т. 90. № 5. С. 424–428.
21. Dolganov P.V., Kats E.I., Cluzeau P. Stepwise transition of a topological defect from the smectic film to the boundary of a dipolar inclusion. // *Phys. Rev. E* 2010. V. 81. No. 3. P. 031709-1–031709-6.
22. Dolganov P.V., Zhilin V.M. Unwinding of the antiferroelectric helix in an electric field. // *Phys. Rev. E* 2010. V. 81. No. 5. P. 051704-1–051704-5.
23. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., Kats E.I. Commensurate polar smectic structures with a two-component order parameter. // *Phys. Rev. E* 2010. V. 82. No. 4. P. 040701(R)-1–040701(R)-4.
24. Loudet J.-C., Dolganov P.V., Patrício P., Saadaoui H., Cluzeau P. Undulation Instabilities in the Meniscus of Smectic Membranes. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. No. 11. P. 117802-1–117802-4.

25. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., Kats E.I. Manifold of polar smectic liquid crystals with spatial modulation of the order parameter. // Phys. Rev. E 2011. V. 83. No. 6. P. 061705-1–061705-7.
26. Долганов П.В., Белов К.И., Долганов В.К. Двухстадийная кристаллизация на поверхности смектических наноплёнок. // Письма в ЖЭТФ 2011. Т. 93. № 12. С. 813–817.
27. Dolganov P.V. Landau Model of the Phase Transitions for Description of Commensurate Polar Smectic Structures. // Ferroelectrics 2012. V. 431. No. 1. P. 21–31.
28. Dolganov P.V., Dolganov V.K., Cluzeau P. Structure of π - and 2π -walls in smectic films. // Письма в ЖЭТФ 2012. Т. 96. № 5. С. 347–351.
29. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., Kats E.I. Field-induced transitions between multilayer phases of polar smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 2012. V. 86. No. 2. P. 020701(R)-1–020701(R)-4.
30. Долганов П.В., Жилин В.М., Кац Е.И. Закономерности образования полярных смектических фаз при фрустрационном взаимодействии. // ЖЭТФ 2012. Т. 142. № 6. С. 1297–1308.
31. Dolganov P.V., Dolganov V.K., Cluzeau P. The effect of spontaneous polarization on two-dimensional elasticity of smectic liquid crystals. // ЖЭТФ 2013. Т. 143. № 6. С. 1209–1216.
32. Dolganov P.V., Zhilin V.M. Electric-field-induced transition from helical to planar smectic structures without helix unwinding. // Phys. Rev. E 2013. V. 87. No. 6. P. 062505-1–062505-4.
33. Долганов П.В. Трансформация структуры смектических жидких кристаллов, связанная с фрустрацией и с поверхностью сверхтонких плёнок. // Письма в ЖЭТФ 2014. Т. 100. № 1. С. 64–75.

Достоверность результатов

Обоснованность выводов подтверждается воспроизводимостью наблюдавшихся экспериментальных результатов и эффектов. Теоретические результаты основаны на использовании фундаментального подхода в рамках теории Ландау фазовых переходов. В диссертационной работе проведены расчёты, соответствующие экспериментальным наблюдениям, независимым измерениям, проведённым за рубежом. Результаты

опубликованы в ведущих научных журналах, докладывались на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Автору принадлежит ключевая роль в постановке задач, проведении экспериментов, анализе и интерпретации экспериментальных результатов, а также в написании статей по теме исследования и представлении результатов на семинарах и конференциях. Образцы, на которых проводились экспериментальные исследования, приготовлялись автором. Подавляющая часть экспериментальных исследований выполнена автором в ИФТТ РАН. Исследования поверхности смектических плёнок с использованием атомно-силовой микроскопии и оптической интерферометрии проводились в центре ЦНРС им. Поля Паскаля (Франция) с участием автора. Численный расчёт структур жидких кристаллов проводился автором с использованием программы, составленной В. М. Жилиным, при этом постановка задачи, расчёты и анализ результатов проводились автором.

Апробация работы

Основные результаты диссертации доложены автором на следующих научных конференциях и семинарах:

- 7 Европейской конференции по жидким кристаллам (European Conference on Liquid Crystals, Хака, Испания, 6–11 апреля 2003 г.)
- XVI Европейской конференции по химии межфазных поверхностей (European Chemistry at Interfaces Conference, Владимир, 14–18 мая 2003 г.)
- 10 Международной конференции по оптике жидких кристаллов (Optics of Liquid Crystals, Асса, Франция, 13–19 сентября 2003 г.)
- XX Международной конференции по жидким кристаллам (International Liquid Crystal Conference — Любляна, Словения, 4–9 июля 2004 г.)
- VI Международной конференции по прикладной оптике «Оптика дисплеев-2004» (Санкт-Петербург, 18–20 октября 2004 г.)
- 8 Европейской конференции по жидким кристаллам (European Conference on Liquid Crystals, Сесто, Италия, 27 февраля – 4 марта 2005 г.)
- XIII Международной конференции «Поверхностные силы» (Surface Forces, Москва, 28 июня – 4 июля 2006 г.)
- XII Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 23–27 октября 2006 г.)
- 36 Немецкой конференции по жидким кристаллам (Магдебург, Германия, 12–14 марта

2008 г.)

- XXII Международной конференции по жидким кристаллам (International Liquid Crystal Conference — Чеджу, Корея, 29 июня – 4 июля 2008 г.)
- XIII Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 17–21 ноября 2008 г.)
- 10 Европейской конференции по жидким кристаллам (European Conference on Liquid Crystals, Кольмар, Франция, 19–24 апреля 2009 г.)
- XVIII Международном симпозиуме по перспективным дисплейным технологиям (Санкт-Петербург, 27 сентября – 1 октября 2010 г.)
- XIV Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 6–10 декабря 2010 г.)
- 11 Европейской конференции по жидким кристаллам (European Conference on Liquid Crystals, Марибор, Словения, 6–11 февраля 2011 г.)
- XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Москва, 20–23 июня 2011 г.)
- 13 Международной конференции по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам (Ferroelectric liquid crystal conference — Ниагара Фоллз, Канада, 28 августа – 2 сентября 2011 г.)
- конференции РСНЭ-НБИК (Москва, 14–18 ноября 2011 г.)
- XXIV Международной конференции по жидким кристаллам (International Liquid Crystal Conference — Майнц, Германия, 19–24 августа 2012 г.)
- Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, 17–21 сентября 2012 г.)
- Международной конференции ICONO/LAT 2013 (Москва, 18–22 июня 2013 г.)
- 14 Международной конференции по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам (Ferroelectric liquid crystal conference — Магдебург, Германия, 1–6 сентября 2013 г.)
- 41 Немецкой конференции по жидким кристаллам (Магдебург, Германия, 25–27 марта 2014 г.)
- XXV Международной конференции по жидким кристаллам (International Liquid Crystal Conference — Дублин, Ирландия, 29 июня – 4 июля 2014 г.)
- научных семинарах в ИФТТ РАН, МГУ, ИК РАН, ИПХФ РАН, МГУПИ, Межинститутском семинаре в Черноголовке, семинарах в Университете Лилля (Франция), Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция), Университете Осаки (Япония), Институте физики НАН (Киев), Университете Манчестера (Великобритания), центре ЦНРС имени Поля Паскаля (Бордо, Франция).

ГЛАВА 1 Обзор литературы по теме диссертации

1.1. Самоорганизация частиц в жидких кристаллах

Одним из наиболее впечатляющих открытий в жидких кристаллах, произошедшим в конце 1990-х годов, было обнаружение нового класса взаимодействий между частицами в жидких кристаллах и самоорганизации частиц в жидкокристаллической среде с образованием различного типа структур. На протяжении прошедших лет и в настоящее время исследование самоорганизации в жидкокристаллических средах входит в число наиболее актуальных направлений физики жидких кристаллов. Первые работы, указывающие на взаимодействие частиц в жидких кристаллах посредством деформации поля молекулярного упорядочения, были выполнены в лиотропных жидких кристаллах [11, 12]. Интенсивные исследования в этом направлении начались после работ Пулена и соавторов [6, 13], Любенского и соавторов [14], в которых наблюдалось образование димеров и более крупных конгломератов из частиц в нематическом жидком кристалле и были заложены основы теоретического описания процессов самоорганизации. Теоретический подход к описанию поведения частиц в смектических плёнках был предложен Петти с соавторами [15]. Следует отметить, что в работе Брошара и де Жена [16] ещё в 1970 году была рассчитана деформация ориентации нематического жидкого кристалла частицами с тангенциальными и радиальными граничными условиями и точечными дефектами, связанными с частицами. Эта работа показала возможность эффективного взаимодействия между частицами в жидкокристаллических средах. Кладис, Клеман и Пьеранский [17] наблюдали цепочки из капель жидкости, ориентированные вдоль директора жидкого кристалла. В 1972 г. Мейер [18] наблюдал и объяснил, основываясь на топологических аргументах, образование вблизи частицы топологического дефекта силой -1 (-2 в обозначениях Франка [19]) в нематической плёнке. В этой работе частицами были незаполненные жидким кристаллом участки образца круглой формы. Мейером частица отождествлялась с топологическим дефектом с силой $+1$. Частица $(+1)$ и дефект (-1) притягивались друг к другу и образовывали топологический диполь. Качественное описание явлений, приводящих к взаимодействию частиц, с использованием таких понятий как точечный дефект в центре частицы, компенсирующий дефект с силой противоположного знака у поверхности частиц, топологический диполь оказалось плодотворным и широко используется до настоящего времени при описании и интерпретации экспериментальных данных.

При расчёте деформации директора жидкого кристалла, вызванной частицами, и

межчастичного взаимодействия использовались несколько подходов, отражающих различные экспериментальные ситуации, связанные с силой сцепления молекул с поверхностью частиц. При слабом сцеплении молекул с поверхностью частиц топологические дефекты не образуются. В этом случае могут быть получены аналитические решения для распределения поля директора и межчастичного взаимодействия на больших расстояниях. В случае сильного сцепления образуются точечные топологические дефекты (“гиперболические ежи”, “буджумы”) или дисклинации [13]. Расчёты ориентации жидкого кристалла вблизи частиц и их упорядочения проводились с использованием понятия директора жидкого кристалла, теории упругости и простой электростатической аналогии. Ограничения данного подхода связаны с тем, что он не позволяет описать структуру топологических дефектов. Энергия дефекта предполагается заданной. Более того, вблизи дефекта параметр порядка может изменяться, а структура становится двуслойной [20]. Описание деформации жидкого кристалла, включая дефекты, возможно с использованием тензорного параметра порядка в феноменологической теории Ландау-де Жена. Ещё один подход к описанию структуры жидкого кристалла вблизи частиц и их взаимодействия связан с микроскопическими теориями, в частности с расчётами, основанными на молекулярной динамике. В этих расчётах необходимо использовать большое число частиц (молекул). Дополнительные усложнения связаны с тем, что межмолекулярные взаимодействия приходится брать в довольно простом виде, не отражающем достаточно полно реальное взаимодействие сложных жидкокристаллических молекул. Ценностью проведенных в прошедшие годы теоретических расчётов является использование различных подходов, что позволяет получить всестороннюю картину механизма взаимодействия и самоорганизации частиц.

1.1.1 Частицы в нематической фазе

Взаимодействие между частицами и их самоорганизация имеют простое качественное объяснение. Поведение отдельных частиц и коллективов частиц кардинальным образом зависит от силы ориентационного сцепления молекул жидкого кристалла с поверхностью частицы. Если отсутствует анизотропия ориентационного сцепления и ориентация молекул на поверхности частиц может быть произвольной, минимум ориентационной упругой энергии соответствует ориентации невозмущенного жидкого кристалла. В этом случае поле ориентационного упорядочения молекул не деформируется частицами и взаимодействие между частицами отсутствует. При жёстких граничных условиях на поверхности частиц, например, тангенциальных (молекулы ориентированы

параллельно поверхности) или нормальных (молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности), происходит деформация ориентационного упорядочения жидкого кристалла. Частицы вместе с дефектом располагаются в пространстве и ориентируются таким образом, чтобы минимизировать упругую энергию. Однако расчёт межчастичного взаимодействия часто требует сложных аналитических и трудоемких численных расчётов. Решение задачи, в частности, осложняется тем, что частица с описанными выше граничными условиями эквивалентна топологическому дефекту (в смысле создания поля молекулярного упорядочения вокруг себя) с единичным топологическим зарядом. Таким дефектом в случае нематика и частицы с нормальными граничными условиями является “радиальный ёж” (“radial hedgehog”) [13]. Для однородной ориентации директора вдали от частиц топологические ограничения требуют образования в системе топологического дефекта или дефектов с суммарным единичным топологическим зарядом $S = -1$, чтобы скомпенсировать топологический заряд частицы. При помещении частицы в жидкий кристалл или при рождении в нём частицы в среде должен образовываться топологический дефект. Он располагается вблизи частицы или на её поверхности. Компенсирующий топологический дефект может представлять собой “гиперболический ёж” (“hyperbolic hedgehog”, рис. 1.1) или так называемое “кольцо Сатурна” (“Saturn ring”, рис. 1.2) [13], представляющее собой дисклинационную петлю с линейной силой $-1/2$ при обходе вокруг дисклинационной линии и суммарным “точечным” зарядом -1 . “Кольцо Сатурна” топологически эквивалентно “гиперболическому ежу” и может трансформироваться в него путём непрерывного изменения ориентации директора.

Описание взаимодействия частиц на малых расстояниях представляет собой непростую задачу, не имеющую аналитического решения. Уже первые эксперименты [6, 13] показали, что межчастичное взаимодействие приводит к образованию различных структур, стабильных относительно тепловых флуктуаций в системе, причём вид структур кардинально зависит от граничных условий на поверхности частиц. Пулен и Вейтц [13] в качестве частиц использовали капли воды микронных размеров. Ориентация молекул на поверхности задавалась с использованием ориентантов (например, поливинилового спирта для создания планарных граничных условий на границе жидкий кристалл-капля воды). Жидкий кристалл помещался в оптическую ячейку с планарной ориентацией молекул на ее поверхностях. Наблюдение структуры капель и их самоорганизации проводилось с использованием оптического микроскопа при скрещенных по-

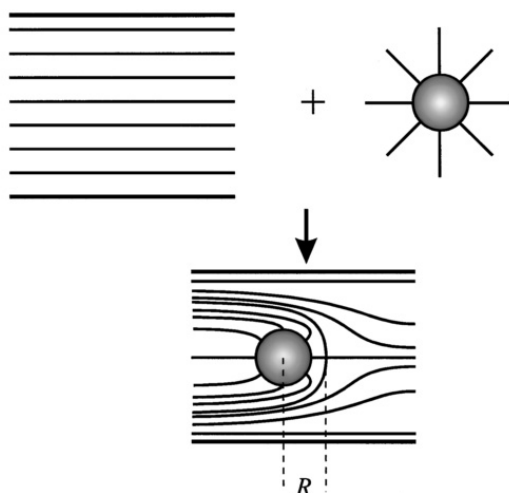


Рис. 1.1. Помещение в нематический жидкий кристалл частицы с жесткими нормальными граничными условиями приводит к образованию рядом с частицей гиперболического топологического дефекта. Суммарный топологический заряд системы частица-дефект равен нулю. Распределение директора жидкого кристалла имеет дипольную симметрию. Из работы [13].

ляризаторе и анализаторе. Проведенные исследования показали, что при нормальных граничных условиях на поверхности капли рядом с каплей находится топологический дефект («гиперболический ёж»). Линия, соединяющая центр капли и дефект, была ориентирована параллельно директору жидкого кристалла вдали от частицы. Такую ориентацию следовало ожидать при нормальных граничных условиях. Пара, образованная дефектом и частицей, имеет дипольную симметрию, ей можно приписать топологический дипольный момент. Из оптических измерений $R/a = 1.2 \pm 0.1$, где R — расстояние между центром частицы и дефектом, a — радиус частицы. Авторы не наблюдали частиц с дефектами в виде «кольца Сатурна», из чего был сделан вывод, что такая конфигурация для частиц размером несколько микрон имеет большую энергию. «Кольцо Сатурна» в случае его образования при приготовлении образца трансформируется в точечный дефект ввиду их топологической эквивалентности. Капли с дипольной симметрией притягивались и образовывались димеры и длинные цепочки, ориентированные параллельно невозмущенному директору (рис. 1.3). Число дефектов соответствовало числу частиц. Существенно, что частицы не касаются друг друга, т. е. на больших расстояниях преобладают силы притяжения, а на малых расстояниях отталкивания, что приводит к существованию равновесного расстояния между частицами. Это расстояние было примерно равно удвоенному расстоянию от поверхности частицы до дефекта. Интересные наблю-

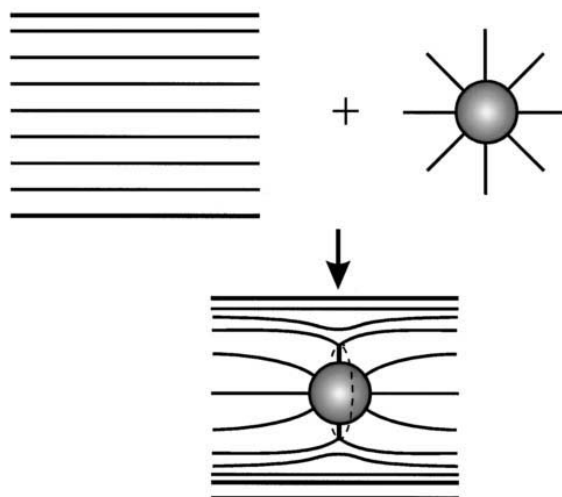


Рис. 1.2. Ориентация директора возле частицы с нормальными граничными условиями и «кольцом Сатурна», представляющим собой дисклинацию с силой $-1/2$. Плоскость кольца перпендикулярна ориентации директора вдали от частицы. Суммарный топологический заряд системы равен нулю. Из работы [13].

дения были сделаны для частиц в каплях нематика, которые в свою очередь находились в водной среде. В этом случае при радиальных граничных условиях на внешней поверхности нематических капель топологические ограничения задают количество дефектов на один меньше, чем число частиц в цепочке. Из соображений симметрии следует, что точечный дефект может располагаться с обеих сторон от частицы. К сожалению, авторы ничего не говорят о том, наблюдались ли частицы с противоположной ориентацией топологических дефектов. Нетривиальной ориентации и организации цепочек из частиц в этом случае можно было бы ожидать в каплях нематика.

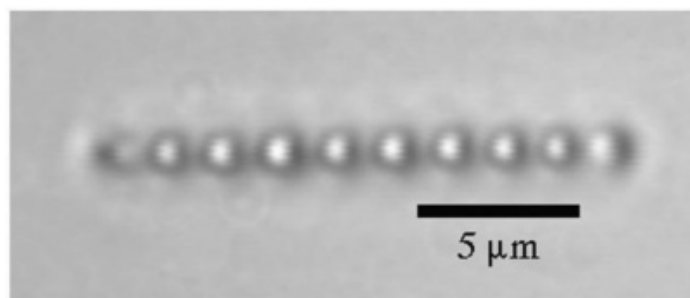


Рис. 1.3. Линейная цепочка, образованная взаимодействующими каплями воды с дипольной конфигурацией директора в нематическом жидком кристалле. Цепочка параллельна ориентации директора в ячейке. Из работы [13].

При планарных граничных условиях частицы были квадрупольного типа, при

этом наблюдалось два дефекта на поверхности частицы, располагающиеся на противоположных сторонах (рис. 1.4). Частицы притягивались друг к другу и образовывали агрегаты. Энергия взаимодействия квадруполь положительно, когда линия, соединяющая центры частиц, параллельна или перпендикулярна невозмущенной ориентации директора. Направление максимального притяжения, предсказываемое электростатической аналогией [14], около 49° по отношению к невозмущенному директору. Это существенно отличается от угла 30° , наблюдаемого в эксперименте для димеров. Различие связано с тем, что положение равновесия определяется компромиссом между силами притяжения и отталкивания, ориентационная зависимость которых может существенно отличаться. Следует отметить, что квадруполь не образовывали стабильных структур, при сближении частицы контактировали друг с другом и через некоторое время сливались вместе. Такое поведение авторы связывают с нежесткими граничными условиями на поверхности частиц, получающимися с используемым ориентантом.

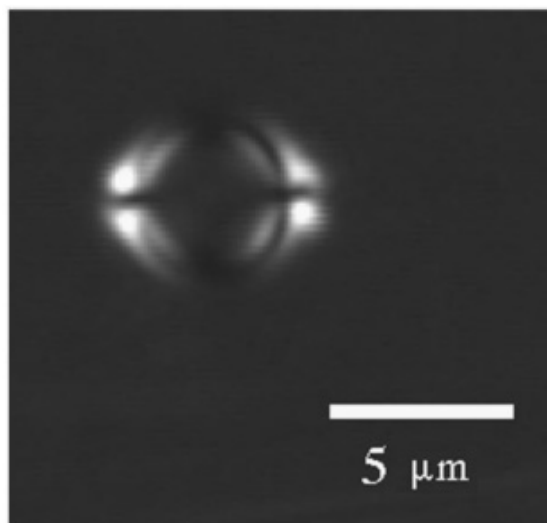


Рис. 1.4. Капля воды с планарными граничными условиями на поверхности в нематическом жидком кристалле. Фотография сделана в проходящем свете при скрещенных поляризаторах. Светлые области возле границы капли свидетельствуют о наличии на её поверхности двух дефектов. Линия, соединяющая дефекты, параллельна ориентации директора вдали от частицы. Из работы [13].

Работа Пулена и соавторов [6] сыграла важную роль в дальнейших исследованиях самоорганизации частиц. (1) Было показано, что топология жидкого кристалла приводит к образованию у частиц топологических дефектов; (2) продемонстрирована эффективность нового типа межчастичных взаимодействий, связанных с деформацией

поля молекулярного упорядочения и приводящих к образованию линейных цепочек и агрегатов из частиц.

Одно из первых теоретических описаний поведения включений в нематическом жидком кристалле было сделано Любенским и соавторами [14]. Было показано, что при нормальных граничных условиях могут возникнуть две конфигурации директора вокруг частиц: дипольная с точечным дефектом и квадрупольная с «кольцом Сатурна», охватывающим сферическую частицу по экватору. В расчётах конфигурации директора жидкого кристалла, энергии взаимодействия частиц авторы основывались на уравнении Лапласа $\nabla^2 n_\mu = 0$, где $\mu = x, y$, и электростатической аналогии. Расчёт проведен для больших межчастичных расстояний, когда отклонение директора $\mathbf{n}$ от ориентации на бесконечности $\mathbf{n}_0$ мало. На больших расстояниях n_μ и энергия взаимодействия между частицами могут быть разложены по мультиполям. Дипольная [14] и квадрупольная [11, 14] части взаимодействия в полярных координатах (r, θ) имеют вид

$$D \frac{K}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (1.1)$$

$$C \frac{K}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta), \quad (1.2)$$

где коэффициенты D и C зависят от дипольного и квадрупольного момента частиц. K — ориентационная упругая константа нематика. Рассчитанное расстояние точечного топологического дефекта от центра частицы $z_0 = 1.26a$, где a — радиус частицы, соответствовало экспериментально наблюдаемому положению [13]. Радиальные и угловые флуктуации положения дефекта малы и составляют величину $\langle (\Delta z/z_0)^2 \rangle \approx 10^{-5}$, $\langle (\Delta \theta)^2 \rangle < 3 \cdot 10^{-4}$. Как было показано Петти, Любенским и Линком [15], в двумерном случае (свободно подвешенные смектические плёнки) флуктуации существенно больше и могут быть экспериментально наблюдаемы. Важное заключение было сделано относительно соотношения между объёмной упругой и поверхностной энергией. Для больших частиц поверхностная энергия (в противоположность большинству систем) доминирует. Для малых частиц объёмная энергия может превосходить поверхностную и директор на поверхности частиц отклоняется от направления, задаваемого поверхностью. Критический размер частиц $r_C = K/W$, где W — коэффициент в энергии Рапини-Папула [21], оказывается порядка 0.3 мкм.

Уже после первых экспериментальных и теоретических работ [6, 11–15] было понято, что для частиц в жидкокристаллической среде может реализовываться большое

разнообразие явлений, существенно превосходящее то, что наблюдается в изотропных средах. Можно выделить четыре основные проблемы, экспериментальному и теоретическому решению которых в течение последующего десятилетия уделялось большое внимание:

- 1) Конфигурация жидкого кристалла вблизи частиц, зависимость равновесной конфигурации от размера частиц, свойств поверхности, внешних граничных условий и т. п.
- 2) Взаимодействие между частицами на больших и малых расстояниях, его зависимость от конфигурации жидкого кристалла вблизи частиц. Описание взаимодействия с помощью аналитических теорий или численных расчётов.
- 3) Образование упорядоченных структур из частиц. Взаимосвязь симметрии междучастичного взаимодействия и типов образующихся структур.
- 4) Трансформация взаимодействия и самоорганизации частиц во внешнем поле. Возможность управления взаимодействием частиц и перестройки образованных частицами структур.

1) Конфигурация жидкого кристалла вблизи частиц

Возможность существования при одних и тех же граничных условиях дипольной и квадрупольной конфигурации директора ставит вопрос о том, какая из них реализуется в конкретном случае. Переход между дипольной и квадрупольной конфигурацией директора у частиц в нематике, вызванный изменением характеристик частиц (размер частиц, поверхностная энергия сцепления молекул жидкого кристалла) или внешним воздействием предсказывался теоретически и наблюдался в ряде работ.

В 1995–1997 годах Терентьев и соавторы выполнили теоретические расчёты [22–25], в которых изучено поведение включений в нематическом жидком кристалле. В работах описаны частицы с точечными топологическими дефектами, «кольцом Сатурна», буджумами на поверхности частиц. Рассмотрена возможность трансформации дефектов при сохранении топологической эквивалентности структур. Проведён анализ преобразования ориентационного распределения директора при изменении силы сцепления молекул с частицами. Расчёты выполнены для гомеотропных и планарных граничных условий. Теоретическое описание проводилось с помощью аналитических методов и численных расчётов (Монте-Карло). В работах предсказан и описан ряд эффектов, впоследствии наблюдавшихся экспериментально. В этой серии работ всесторонне описаны сценарии поведения частиц в различных условиях.

Для квадрупольных частиц расчёт ориентации директора на больших расстояни-

ях был проведён [23] для случая жёстких и мягких граничных условий на поверхности частиц. «Кольцо Сатурна» у частиц с мягкими граничными условиями можно представить в виде дисклинационного кольца с радиусом, меньшим радиуса частицы. Угол разориентации директора β относительно его ориентации на бесконечности имеет универсальную зависимость $\beta = b \left(\frac{R}{r}\right)^3 \sin 2\theta$ от θ и r . При мягких граничных условиях коэффициент b пропорционален силе сцепления. Оценена величина силы сцепления W^* для перехода от структуры с дисклинационным кольцом к структуре со слабым ориентационным возмущением директора.

Для случая мягких граничных условий рассчитано асимптотическое поведение парного потенциала при квадрупольном взаимодействии частиц [24]. Парный потенциал имеет ту же зависимость от расстояния ($\sim d^{-5}$) и ориентации частиц, что и при жестких граничных условиях, и квадратично зависит от энергии сцепления ($\sim W^2$). Магнитное или электрическое поле приводит к ослаблению межчастичного взаимодействия. Взаимодействие спадает экспоненциально с отвечающей данному полю длиной когерентности $\xi = \sqrt{K/\chi_a} H^{-1}$. Включением и выключением поля можно манипулировать частицами, «включая» и «выключая» режим самоорганизации. Численные расчёты (метод Монте-Карло) структуры частица-дефект [25] проведены для различной величины сцепления молекул с частицей. При уменьшении силы сцепления дефект приближается к частице. Гиперболический ёж смещается от равновесного расстояния $a_s = 1.22R$, полученного в расчёте при сильном сцеплении до $a_s \approx 1.07R$ при уменьшении силы сцепления до $WR/K \sim 7$, где R — радиус частицы. При меньшем сцеплении дипольная конфигурация становится нестабильной. Симметрия системы изменяется от дипольной к квадрупольной. Такая трансформация структуры может трактоваться как переход первого рода, происходящий при изменении WR/K . Переход может быть описан в рамках теории Ландау фазовых переходов. Параметром порядка может служить вектор, соединяющий частицу и дефект. Радиус «кольца Сатурна» при жестком сцеплении $a_r = 1.13R$ [25]. Уменьшение силы сцепления приводит к уменьшению радиуса «кольца Сатурна». При $WR/K \approx 11$ кольцо «садится» на частицу. При дальнейшем уменьшении WR/K радиус a_r уменьшается и виртуальная дисклинация существует внутри частицы ($a_r < R$) при любых ненулевых значениях W . При $WR/K \approx 11$, когда кольцо «садится» на частицу, не происходит изменения симметрии системы, т.е. соприкосновение кольца с поверхностью частицы нельзя трактовать как фазовый переход второго рода, происходит непрерывное изменение радиуса дисклинации.

Андриенко и соавторы [20, 26] провели численные расчёты поля молекулярного упорядочения вблизи частиц в нематическом жидком кристалле с использованием методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Взаимодействие молекул с поверхностью частицы бралось в форме, приводящей к гомеотропной ориентации и к сильному сцеплению молекул с частицей. Для сферических частиц малых размеров стабильная структура имела дефект в виде «кольца Сатурна». Наблюдался переход от первоначально заданной структуры с точечным дефектом к конфигурации с «кольцом Сатурна». У частиц больших размеров точечные дефекты имели ядро продолговатой формы в направлении ориентации директора на больших расстояниях. Полуширина дефекта в этом направлении была сопоставима с расстоянием от дефекта до частицы. Следует отметить, что даже при числе молекул 10^6 осцилляции плотности вблизи частиц имели заметную величину на расстояниях, сравнимых с расстояниями, на которых находились дефекты.

2) Взаимодействие между частицами

Для понимания процессов самоорганизации частиц в жидких кристаллах крайне важно количественное описание взаимодействия в простом случае двух частиц, находящихся в жидkokристаллической среде. Несмотря на кажущуюся простоту системы из двух частиц, теоретическое описание и экспериментальные исследования представляют непростую задачу. Как уже отмечалось, эти взаимодействия и связанное с ними поведение частиц существенно отличается от уже известных взаимодействий как в жидком, так и в твёрдом состоянии. Наиболее интересна ситуация, когда частицы находятся на малых расстояниях и образуют устойчивые структуры. Образование связанного состояния двух частиц — следствие конкуренции дальнего притяжения и короткодействующего отталкивания частиц. Отталкивание во многих случаях связано с топологическими дефектами, препятствующими сближению частиц. Проблемы, связанные с топологическими дефектами, устраняются в случае нежёстких граничных условий. В общем случае необходимо проведение численных расчётов.

Подробные численные расчёты взаимодействия дипольных частиц были проведены Фукудой и др. [27]. В работе использовался тензорный параметр порядка, что позволило устранить сингулярность в топологическом дефекте, которая возникает при описании деформации с использованием нематического директора. Другой отличительной особенностью расчётов являлось использование сетки с варьируемым размером ячеек, на длине которых происходит изменение параметра порядка. Эта особенность рас-

чёта связана с тем обстоятельством, что в системе существуют два характерных размера, отличающиеся на несколько порядков: размер ядра топологического дефекта и размер частиц. Вблизи топологических дефектов размер ячеек сетки был маленьким, при удалении от дефектов увеличивался. Это позволило корректно описать структуру во всём образце. Рассчитывалось взаимодействие частиц с радиальной ориентацией на их поверхности, расположенных на прямой, параллельной директору недеформированного нематика. В случае параллельной ориентации диполей энергия дальнего взаимодействия оказалась пропорциональна $(D/R_0)^{-3}$, где D — межчастичное расстояние, R_0 — радиус частицы. Такая зависимость соответствует силе межчастичного взаимодействия $f \sim D^{-4}$. Равновесное положение частиц $D_0 \approx 2.46R_0$. Интересный результат был получен при межчастичном расстоянии меньше равновесного. Топологический дефект «раздавливается» частицами и трансформируется в кольцо. Именно с такими изменениями дефекта связана резкая зависимость силы отталкивания от межчастичного расстояния. Неожиданный результат был получен при антипараллельной ориентации диполей, когда между частицами нет дефекта. На больших расстояниях частицы отталкиваются с силой $f \sim D^{-3}$, что соответствует межчастичному потенциалу D^{-2} . Эта зависимость получена при тех же и даже больших расстояниях, при которых у частиц с параллельными диполями $f \sim D^{-4}$. При аналитическом рассмотрении в пределе больших расстояний зависимость взаимодействия от D одна и та же. Такое поведение может быть объяснено тем, что топологический дефект экранируется частицей и реальное взаимодействие во многом определяется самими частицами (радиальными топологическими «ежами»). Переход к дальнедействующей зависимости ($f \sim D^{-4}$) для параллельных и антипараллельных диполей происходит на различных расстояниях.

Качественно отличающееся взаимодействие между частицами с нормальными граничными условиями по сравнению со случаем, когда образуется связанное состояние частиц, было обнаружено Пуленом и др. [28]. Частицы соединены узкими полосками ориентационно деформированного директора жидкого кристалла, которые растягиваются и сжимаются при изменении расстояния между частицами. Кольцевая дисклинация, в которой ориентация директора непрерывна, располагается между частицами. Такая конфигурация была названа «жевательной резинкой» (“bubble-gum”). Численные расчёты показали [29], что в согласии с экспериментом [28] сила взаимодействия (притяжения) между частицами практически не зависит от расстояния. Расчёт показал, что структура типа «жевательной резинки» энергетически менее выгодна, чем конфигура-

ция с параллельными диполями, однако она остаётся метастабильным состоянием при малых расстояниях. При больших расстояниях ($D \sim 8R_0$) происходит трансформация в диполи.

Связь симметрии с взаимодействием рассмотрели Лев и соавторы [30]. Симметричный подход применим как при сильном, так и при слабом сцеплении на поверхности частиц. В расчётах Лев и соавторы [30] использовали концепцию «шубы» (coat) в области сильной деформации и дефектов. «Шуба» имеет симметрию результирующего поля директора вблизи частиц. Вне «шубы» ориентация директора изменяется плавно и описывается уравнением $\Delta n_\mu = 0$, где $\mu = x, y$. Поле директора вне «шубы» имеет вид $n_\mu = A\mu/r + p_\mu r/r^3 + c_{ij}r_i r_j/r^5$. Упругая энергия может быть разложена по мультиполям, которые имеют различную симметрию и ответственны за различные типы взаимодействия между частицами. Тип взаимодействия на больших расстояниях связан с симметрией поля директора около частиц. Если поле директора возле частиц имеет три плоскости симметрии, взаимодействие между частицами спадает как D^{-5} . Дипольный момент возникает, если одна из плоскостей отсутствует, взаимодействие пропорционально D^{-3} . При наличии в системе многих частиц возмущение директора, вызванное ими, приводит к экранированию парного взаимодействия на расстоянии, большем среднего расстояния между частицами.

Измерение взаимодействия между частицами проводилось с использованием оптического пинцета и внешнего поля. В случае магнитного поля [31] в жидком кристалле диспергировались суперпарамагнитные сферы с планарными граничными условиями. Ориентация директора на поверхностях кюветы была гомеотропна. Конфигурация директора приводила к отталкиванию квадрупольных частиц. Манипулировать положением частиц можно было изменяя величину и направление магнитного поля. Были измерены равновесные расстояния между частицами в поле, скорость перемещения частиц из-за отталкивающего квадрупольного взаимодействия. Таким путём была определена зависимость силы отталкивания от расстояния x между частицами $f \sim x^{-6}$, отношение силы к скорости движения частиц f/v оказалось не зависящим от межчастичного расстояния. Манипуляция частицами с использованием магнитного поля оказалась эффективным методом исследования взаимодействия частиц, поскольку используемые величины магнитного поля практически не влияли на ориентацию директора жидкого кристалла. В работе [32] тем же методом с использованием суперпарамагнитных частиц и магнитного поля исследовано взаимодействие частиц в условиях ограниченной гео-

метрии (малой толщины образца $h \sim 1.5 - 1.8D$). Обнаружено, что наличие стенок с жесткими граничными условиями вблизи частиц приводит к существенной модификации взаимодействия частиц на больших расстояниях. В то время как на малых расстояниях $r \lesssim 0.9h$ взаимодействие может быть описано степенной зависимостью, на больших расстояниях $r \gtrsim 1.2h$ взаимодействие спадает экспоненциально. Таким образом, происходит экранировка межчастичного взаимодействия из-за жёстких граничных условий на поверхностях кюветы. Численные расчёты с использованием тензорного параметра порядка дают результаты, качественно согласующиеся с экспериментом.

Взаимодействие двух частиц в ограниченной геометрии было аналитически рассмотрено Фукудой и Жкумером [33]. Их расчёт был инициирован экспериментами [32]. Расчёт был проведен для частиц, малых по сравнению с толщиной ячейки h в предположении, что первоначальная ориентация директора $\mathbf{n}=(0,0,1)$ искажается слабо $|n_x| \ll 1$, $|n_y| \ll 1$ и описание может быть проведено с помощью нематического директора. Такое рассмотрение возможно при слабом сцеплении молекул с поверхностью частиц $WR_0/K \ll 1$, при этом в системе не образуются дефекты. Расчёт показал, что на малых по сравнению с толщиной ячейки расстояниях $r \lesssim 0.8h$ потенциал соответствует квадрупольному взаимодействию $U \sim r^{-5}$. На больших расстояниях $r > 0.8h$ потенциал экспоненциально зависел от расстояния $U \sim \exp(-2\pi r/h)$, что соответствовало экспериментальной зависимости. Проведённый расчёт продемонстрировал, что довольно сложные задачи о взаимодействии частиц могут быть решены аналитически в случае малой деформации директора жидкого кристалла. Следует, однако, отметить, что такой подход применим к ограниченному числу задач. Наиболее интересные и сложные взаимодействия частиц происходят с участием топологических дефектов.

Чернышук и Лев [34] рассмотрели взаимодействие частиц со стенкой с жёсткими граничными условиями и парные взаимодействия частиц вблизи стенки. Расчёт проведён с использованием двух методов. В одном из них использовался эффективный функционал, содержащий плотности квадрупольных и дипольных моментов. Во втором методе для случая дипольных частиц вводились изображения частиц с противоположным дипольным моментом с другой стороны от стенки. Для гомеотропной ориентации молекул на стенке и дипольной частицы, как и следовало ожидать, взаимодействие частиц со стенкой пропорционально h^{-3} , где h — расстояние до стенки, и пропорционально h^{-5} для квадрупольной частицы. Взаимодействие двух частиц у стенки может быть представлено в виде взаимодействия с частицей и с ее изображением. Важность

расчётов взаимодействия частиц в ограниченной геометрии связана с тем, что во многих экспериментах необходимо учитывать влияние поверхности кювет. Взаимодействие топологических зарядов и диполей с использованием метода изображений, применяемого в электростатике, было рассмотрено также в работе [35]. Для случая планарной и гомеотропной ориентации директора на стенке ($F \sim h^{-4}$) сила взаимодействия со стенкой с планарной ориентацией в полтора раза больше, чем с гомеотропной. На качественном уровне это отличие можно объяснить более сильной деформацией директора в направлении поперёк ориентации диполя.

Ноэль и соавторы [36] измерили силу взаимодействия между частицами с дипольной конфигурацией в ячейке с планарными граничными условиями. В качестве включений использовались сферические частицы железа. Измерялось изменение равновесного расстояния между частицами при приложении магнитного поля. Приложение поля параллельно линии, соединяющей частицы, приводит к сближению частиц, а поля в перпендикулярном направлении — к увеличению расстояния. Это позволило определить энергию упругого взаимодействия частиц как для притяжения, так и для отталкивания. Измеренная сила притяжения описывается формулой, полученной в [14]. Взаимодействие, соответствующее отталкиванию, подгонялось зависимостью $F(r) \sim (r - r_1)^M$, показатель степени $M = 1.99$. Для слабого поля индуцированное полем изменение межчастичного расстояния является обратимым. В сильном поле, параллельном линии, соединяющей частицы, частицы касаются друг друга и после снятия поля остаются в том же положении. Это поведение интерпретировано как выталкивание точечного дефекта из пространства между частицами и его трансформация в кольцевой дефект.

Такахашаи и соавторы [37] провели измерения межчастичного взаимодействия дипольных частиц двумя методами: по скорости сближения частиц и с помощью оптического пинцета по смещению частиц из положения, отвечающего минимуму потенциала оптической ловушки. Оба эксперимента дают взаимодействие притяжения на больших расстояниях с силой $F \sim R^{-4}$. На малых расстояниях $R < 2.4a$ (где a — радиус частицы) между частицами преобладает отталкивание. Величины взаимодействия, измеренные двумя методами, отличались в области расстояний, соответствующих максимальному притяжению. Причина этого различия, по мнению авторов, может заключаться в гидродинамических эффектах, присутствующих при свободном движении частиц, а также в искажениях, вносимых излучением лазера в оптической ловушке в поле директора возле частицы.

3) Образование упорядоченных структур из частиц

Взаимодействие частиц приводит к образованию упорядоченных структур различного типа. В дополнение к самоорганизующимся структурам упорядоченные структуры из частиц могут быть созданы искусственно перемещением частиц с помощью оптического пинцета.

В серии работ [38–40] украинской и американской групп исследовалась самоорганизация капель глицерина в плёнке нематического жидкого кристалла, находящегося на поверхности глицерина. Глицерин с плёнкой нематика нагревался до 50°C. Часть глицерина растворялась в жидком кристалле. При последующем охлаждении глицерин выделялся из жидкого кристалла и образовывал капли вблизи границы жидкого кристалла с воздухом. Число и размер частиц можно было изменять, варьируя скорость охлаждения. Нематический жидкий кристалл имел гибридную ориентацию: гомеотропную на границе с воздухом, планарную на границе с глицерином. Размер капель был меньше толщины плёнки жидкого кристалла. Капли в толстых плёнках толщиной 20–100 мкм образовывали двумерную гексагональную структуру. В тонких плёнках толщиной 3–10 мкм наблюдались линейные цепочки. При переходе жидкого кристалла в изотропную фазу упорядочение пропадало. На упорядочение можно было влиять магнитным полем. В поле $H=2\text{кЭ}$ вместо гексагональной структуры наблюдались линейные цепочки, ориентированные вдоль направления магнитного поля. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие недостаточно сильно для конкуренции со взаимодействием, связанным с искажением директора. Авторы считают [40], что гибридная ориентация директора приводит к диполь-дипольному отталкиванию капель. Силы притяжения возникают из-за связи ориентационной упругости с капиллярными явлениями у поверхности жидкий кристалл – воздух. Баланс между притяжением и отталкиванием приводит к равновесному межчастичному расстоянию и упорядочению. Расстояние между частицами r увеличивалось с увеличением размера частиц: $r \sim R^{2/3}$, где R — радиус частиц. Следует отметить, что расстояние между частицами (3–24 мкм) довольно большое по сравнению с размерами самих частиц (1–14 мкм), что говорит об эффективности на больших расстояниях взаимодействий, вызванных упругой деформацией и упруго-капиллярными силами. В последующей работе [41] при уменьшении расстояния между частицами наблюдался переход из гексагональной фазы в структуру с большей плотностью частиц, в которой гексагональная структура деформировалась, а расстояния между частицами существенно уменьшались. При переходе происходила переориентация диполей, свя-

занных с упругой деформацией. Авторы связывают переход с уменьшением диполь-дипольного отталкивания из-за реориентации диполей.

В последующих исследованиях было показано, что образование гексагональной структуры у поверхности наблюдается и в других системах. В работе [42] исследовано самоупорядочение у поверхности воздух-нематический жидкий кристалл кварцевых сфер с гомеотропной ориентацией молекул. Нематическая плёнка находилась на стеклянной пластине с сильным планарным сцеплением молекул. В толстых плёнках толщиной $h \approx 80$ мкм при малой плотности частиц упорядочения не было. При увеличении плотности (свыше 1000 частиц/мм²) образовывалась двумерная гексагональная структура. При уменьшении толщины ($h \approx 40$ мкм) образовывались линейные цепочки из частиц. Эти результаты аналогичны полученным в работах украинской и американской групп [38–40]. Однако при исследовании взаимодействия частиц был получен неожиданный результат: межчастичное расстояние r_a разделяет области отталкивания частиц при $r > r_a$ и притяжения при $r < r_a$. Гексагональная структура образуется при $r > r_a$. Авторы считают, что отталкивание связано с дальнедействующим квадрупольным взаимодействием, имеющим деформационную упругую природу. Вопрос о природе притяжения остается открытым. Поскольку на малых расстояниях частицы притягиваются, межчастичное расстояние в гексагональной структуре не может быть меньше r_a . При достижении этого расстояния происходит необратимая агрегация частиц.

Фукуда и соавторы [43] рассмотрели взаимодействие частиц в жидкокристаллической ячейке с гибридными граничными условиями: гомеотропная ориентация на одной поверхности и планарная на другой. Используемая геометрия моделирует экспериментальную ситуацию, реализованную в эксперименте Назаренко и др. [38] с глицериновыми каплями, находящимися у поверхности жидкого кристалла. Рассмотрен случай слабого сцепления молекул с поверхностью капель. Энергия взаимодействия частиц зависит от их положения относительно поверхности и может быть немонотонной функцией межчастичных расстояний. Отталкивание частиц на малых расстояниях может приводить при большой плотности частиц к образованию деформированной гексагональной структуры, при малой плотности к образованию цепочек из частиц у поверхности с гомеотропными граничными условиями.

Самоорганизация в нематическом жидком кристалле частиц, существенно отличающихся по размеру, изучена в работе [44]. В экспериментах использованы частицы диаметром 10–19 мкм, характеризующиеся квадрупольной конфигурацией с «кольцом

Сатурна» и частицы SiO_2 диаметром 1.5 мкм. Частицы малого размера агрегируются в области сильной деформации директора как возле отдельных больших частиц (в области «кольца Сатурна»), так и у пар, образованных частицами. Таким образом, малые частицы могут декорировать места расположения топологических и ориентационных дефектов.

Частицы могут образовывать упорядоченные двумерные структуры спонтанно (в результате самоорганизации), структуры также могут быть приготовлены искусственно, перемещением частиц, в частности, с использованием оптического пинцета. Работы в этом направлении проводились словенской группой [45, 46]. Дипольные частицы могут образовывать регулярные двумерные структуры, состоящие из чередующихся цепочек с антипараллельной ориентацией диполей в соседних цепочках [46].

Огныста и соавторы [47] экспериментально исследовали взаимодействие двух частиц, одна из которых обладала дипольной, а другая квадрупольной конфигурацией. Обнаружено, что существует два типа стабильных структур из двух частиц: 1) точечный дефект располагается между двумя частицами, при этом «кольцо Сатурна» перпендикулярно оси диполя; 2) квадрупольная частица располагается сбоку от дипольной, в этом случае «кольцо Сатурна» наклонено по отношению к исходной ориентации на $25^\circ \pm 5^\circ$. С помощью лазерного пинцета измерена сила взаимодействия пары. В направлении параллельно оси диполя сила притяжения оказывается пропорциональна $F \sim r^{-5.10 \pm 0.25}$, что находится в согласии с теоретическими предсказаниями ($F \sim r^{-5}$). С участием дипольных и квадрупольных частиц могут образовываться двумерные упорядоченные структуры различного типа, состоящие из чередующихся цепочек дипольных и квадрупольных частиц или образованные парами диполь-квадруполь. «Кольца Сатурна» у частиц в упорядоченной структуре сильно деформированы и изогнуты.

4) Трансформация взаимодействия и самоорганизации частиц

Трансформация ориентации директора вблизи частиц и переход между различными конфигурациями (дипольная, квадрупольная) наблюдались при изменении силы сцепления, приложении внешнего поля, изменении размера частиц, при их движении. Возможность трансформировать взаимодействие между частицами и образующиеся из частиц структуры с помощью внешнего воздействия интересна с фундаментальной точки зрения и важна, в частности, для потенциального использования таких систем в технологических приложениях.

Как уже упоминалось, поверхностная энергия играет ключевую роль во взаи-

модействии и самоорганизации частиц. Явления, связанные с поверхностью, зависят от отношения Wa/K . Монден-Монваль и соавторы [48] продемонстрировали эффекты, связанные с поверхностной энергией, приготовив суспензии с различной величиной поверхностного сцепления в каплях, находящихся в нематическом жидком кристалле. Если поверхностная энергия доминировала над упругой (сильное сцепление), деформация директора имела дипольную симметрию с точечным дефектом вблизи частицы. Экваториальное кольцо вокруг частицы и квадрупольная симметрия наблюдались при слабом сцеплении. Изменение поверхностной энергии позволяет готовить различные типы структур из частиц.

Лудет и соавторы [49, 50] наблюдали обратимую трансформацию конфигурации директора возле частиц (капель жидкости) в жидком кристалле с положительной диэлектрической анизотропией во внешнем электрическом поле. Исследовались капли диаметром от 3.5 до 35 мкм. Ориентация директора на поверхности капель была гомеотропной. В отсутствие поля стабильна дипольная конфигурация. Приложение поля вдоль дипольной оси приводит к переходу к квадрупольной конфигурации. Критическое поле перехода уменьшается с увеличением размера частиц. Выключение поля приводит к возвращению к исходной конфигурации. Для дипольных капель, образующих цепочки, переход к квадрупольной конфигурации в поле приводит к слиянию капель. Трансформация конфигурации от дипольной к квадрупольной во внешнем поле также получена в численных расчётах [51, 52]. Переход связан с тем, что для конфигурации с «кольцом Сатурна» молекулы ориентированы перпендикулярно полю в меньшей области пространства, чем для дипольной конфигурации. Рассчитано равновесное поле перехода, при котором энергии дипольной и квадрупольной конфигурации становятся равными, и верхнее критическое поле, при котором пропадает локальный минимум энергии, соответствующий метастабильной дипольной конфигурации. Равновесное поле перехода оказывается немонотонно зависящим от размера частиц. Верхнее критическое поле монотонно увеличивается с увеличением размера частиц. Следует также отметить, что наличие границ ячейки с жёсткими граничными условиями вблизи от частиц может приводить к стабилизации конфигурации с «кольцом Сатурна» по сравнению с частицей, находящейся вдали от стенок [53, 54].

В работе Вольтц и соавторов [55] реализован переход между дипольной и квадрупольной конфигурациями возле пузырьков воздуха в нематическом жидком кристалле. Размер пузырьков мог изменяться в довольно широких пределах приложением внешнего

давления. Для пузырьков большого размера ($\gtrsim 10$ мкм) характерна дипольная конфигурация с одним топологическим дефектом. При уменьшении размера частиц до $\lesssim 5$ мкм происходит переход к квадрупольной конфигурации с «кольцом Сатурна». Результаты находятся в согласии с теоретическими предсказаниями.

В работе [54] наблюдался переход от квадрупольной к дипольной конфигурации для движущихся частиц (капли масла или пузырьки воздуха, всплывающие в нематическом жидком кристалле). Для неподвижных частиц стабильна квадрупольная конфигурация с «кольцом Сатурна». У движущихся частиц наблюдается смещение кольца к полюсу частицы в направлении, противоположном направлению движения, а при скорости выше пороговой происходит коллапс кольца с образованием точечного дефекта.

Тагашира с соавторами [56] изучили поведение линейных цепочек из кварцевых частиц с перпендикулярными граничными условиями в нематике в образце с планарной ориентацией на поверхностях ячейки. Конфигурация электродов позволяла прикладывать электрическое поле в плоскости ячейки. При приложении поля ($\Delta\epsilon > 0$) между электродами образуется π -стенка. Изменением поля можно управлять межчастичным расстоянием в цепочке, локализованной в π -стенке. При приложении поля выше порога межчастичное расстояние L увеличивается от $L/r = 2.46$ при $E = 0$ до $L/r \approx 2.9$, где r — радиус частиц. Изменения являются обратимыми, после выключения поля межчастичное расстояние уменьшается. После $L/r \approx 3.1$ увеличение поля приводит к быстрому увеличению межчастичного расстояния и распаду цепочки. После выключения поля цепочка не восстанавливается. Для частиц с квадрупольной конфигурацией, локализованных в π -стенке, при увеличении поля наблюдалось схлопывание «кольца Сатурна» и переход к дипольной конфигурации с точечным топологическим дефектом [57]. Направление, в котором происходит схлопывание «кольца Сатурна», может определяться преднаклоном молекул на поверхности ячейки.

В работе [58] изучены оптические свойства двумерной структуры, образованной частицами SiO_2 с дипольной конфигурацией и их трансформация в электрическом поле. Периодичность структуры приводит к дифракции света, падающего перпендикулярно ее плоскости. Обнаружено, что приложение внешнего поля (~ 1 В/мкм) перпендикулярно плоскости структуры вызывает уменьшение межчастичного расстояния примерно на 20% в направлении, перпендикулярном диполям, что приводит к трансформации дифракционной картины. После выключения поля за время порядка десятка секунд восстанавливается исходная структура. Обратимая трансформация периодических струк-

тур из частиц в поле может быть использована для создания управляемых оптических устройств.

Расчёт взаимодействия и самоорганизации в жидких кристаллах, как правило, проводился для частиц сферической формы. Если в жидкокристаллическую среду помещены частицы (капли) жидкости, их форма может изменяться. Капли изотропной жидкости в нематике имеют сферическую форму при большой величине поверхностного натяжения. Однако форма капель, вообще говоря, может искажаться из-за анизотропного окружения, что, в свою очередь, может влиять на взаимодействие капель и их самоорганизацию. Объёмная энергия нематика, возникающая в результате присутствия частиц, пропорциональна их размеру a . Лищук и Каре [59] рассмотрели деформацию капель малых размеров, предполагая, что упругая энергия превосходит энергию сцепления и отклонение директора от равновесной конфигурации (в отсутствие капель) мало. Анализ проведён для случая гомеотропных граничных условий на поверхности капель. Рассмотрено искажение формы капель из-за конкуренции энергии, связанной с поверхностным натяжением σ и анизотропной энергии сцепления, взятой в форме потенциала Рапини-Папула. Такое приближение, по мнению авторов, справедливо для капель размером $a \ll \xi$, где ξ — экстраполяционная длина $\xi = K/|W|$, W — коэффициент в энергии Рапини. Для ξ оценки дают значение 0.1–10 мкм. При малых отношениях $\omega = W/2\sigma$ форма капель сферическая. Заметные искажения происходят при $\omega > 0.5$. Капля приобретает форму линзы с осью, параллельной невозмущенному директору. Поверхностно-активные вещества приводят к изменению формы линзообразной капли из-за вклада изгибной упругости плёнки в поверхностную энергию.

Каре с соавторами рассмотрели изменение формы жидких включений в двумерном нематике [60]. Для случая двух точечных дефектов вблизи частиц проведен расчёт как изменения формы капли, так и конфигурации поля директора. При большой величине поверхностного натяжения форма капель круглая с двумя точечными дефектами, находящимися на конечном расстоянии от капли. При уменьшении поверхностной энергии капля становится сплюснутой в направлении невозмущенного директора. Два точечных дефекта садятся на поверхность капли. Трансформация формы частиц практически не влияет на взаимодействие на больших расстояниях. При образовании упорядоченных структур из частиц изменение формы может кардинально изменить тип упорядочения и равновесные расстояния.

1.1.2 Образование упорядоченных структур из частиц в смектических

плёнках

До выполнения данной работы исследованию взаимодействия и самоорганизации частиц в смектических плёнках были посвящены единичные экспериментальные и теоретические работы. В смектических жидких кристаллах с наклонёнными в слоях молекулами проекция **n**-директора на плоскость слоя (так называемый **c**-директор) образует двумерное поле молекулярного упорядочения. Ориентационная упругая энергия **c**-директора имеет вид [1]

$$F = h \int \left[\frac{1}{2} K_S (\nabla \cdot c)^2 + \frac{1}{2} K_B (\nabla \times c)^2 \right] dx dy, \quad (1.3)$$

где K_S и K_B — ориентационные упругие константы поперечного и продольного изгиба. Поведение и взаимодействие частиц в двумерной смектической среде имеет ряд особенностей по сравнению с трехмерной. Основы теоретического описания поведения частиц в свободно подвешенных смектических плёнках были заложены Петти, Любенским и Линком [15]. В работе развита электромагнитная аналогия для описания равновесных конфигураций директора и взаимодействия частиц (в теории использовалось одноконстантное приближение $K_S = K_B$). Условие минимума упругой энергии поля **c**-директора (1.3) приводит к уравнению Лапласа для угла ориентации директора $\varphi(x, y)$. Решение уравнения Лапласа в двумерной геометрии допускает существование дефектов двух типов. Первый из них — топологический дефект с полем ориентации **c**-директора $\varphi = C \tan^{-1}(y/x)$. Вторым типом дефекта является логарифмический дефект с $\varphi = C \ln(x^2 + y^2)$. В работе [15] рассматривается ситуация, когда рядом с круглой частицей радиуса a в плёнке на расстоянии $r_d > a$ от центра частицы находится топологический дефект с топологическим зарядом -1 (отметим, что это не исчерпывает всех возможностей, реализующихся в плёнках). На границе частицы для **c**-директора предполагаются жесткие граничные условия. Для решения задачи о равновесной конфигурации использован метод изображений. Наряду с реально существующими топологическими дефектами вводятся т. н. виртуальные дефекты. Виртуальный дефект с топологическим зарядом -1 является изображением реального дефекта с зарядом -1 . Этот виртуальный дефект находится внутри частицы на расстоянии $r'_d = a^2/r_d$ от ее центра. Второй виртуальный дефект с зарядом $+1$ располагается в центре частицы. Распределение директора, удовлетворяющее граничным условиям на поверхности частицы и на бесконечности, может быть представлено как суперпозиция $\varphi(x, y)$, создаваемых

реальными и виртуальными дефектами. Рассчитана энергия системы частица-дефект. Равновесное расстояние топологического дефекта от центра частицы равно $r_d = (2)^{1/2}a$. Оценена величина флуктуаций положения топологического дефекта, которая в тонких плёнках оказывается заметно большей, чем в трехмерном случае. В двумерной системе топологический дипольный момент имеет ясный физический смысл. Топологический дипольный момент системы представляется в виде $p = \sum r_i q_i$, r_i — радиус-векторы дефектов, q_i — их топологические заряды. Для радиальных граничных условий на поверхности частицы топологический дипольный момент пары частица-дефект ориентируется параллельно **c**-директору на бесконечности. Вычислена энергия взаимодействия диполей, которая на больших расстояниях r пропорциональна $1/r^2$. Отклонение ориентации топологического диполя от равновесной соответствует наличию в дополнение к топологическим дефектам логарифмического дефекта, что связано с дополнительным искажением ориентации **c**-директора и дополнительной упругой энергией, которая логарифмически расходится с увеличением размера системы. Развита в работе [15] электромагнитная аналогия и метод изображений могут быть использованы для других экспериментально реализующихся ситуаций. Следует отметить, что в работе [15] и в других статьях, опубликованных до выполнения наших исследований, в которых изучалось поведение в плёнках частиц с дипольной конфигурацией, рассматривалась только ситуация, когда топологический дефект с зарядом $S = -1$ находится в плёнке рядом с частицей. Как будет показано в дальнейшем (Глава 3), в смектических плёнках дефект может располагаться как рядом с частицей, так и на её поверхности.

Поведение включений (капель высокотемпературной фазы) в плёнках полярного SmC^* было впервые экспериментально исследовано Клузо с соавторами [61, 62]. Капли холестерической фазы зарождались в плёнках при нагреве выше температуры перехода объёмного образца в холестерическую фазу. **c**-директор имел радиальную ориентацию на границе с каплей. Рядом с каплей располагается топологический дефект с топологическим зарядом $S = -1$. Дефект находился на расстоянии $(1.4 \pm 0.1)a$ от центра частицы, что согласуется с теоретическими предсказаниями [15]. Наблюдалось эффективное взаимодействие частиц друг с другом и образование цепочек, которые параллельны дипольным моментам частиц. Расстояние между центрами соседних частиц в цепочке $D = (1.3 \pm 0.1)d_a$, где d_a — средний диаметр соседних капель, что также находится в качественном согласии с теорией.

В работе [63] изучены зарождение и самоорганизация капель холестерика, их фор-

ма в толстых плёнках SmC^* (до нескольких сотен молекулярных слоёв). Межчастичное расстояние в цепочках зависело от толщины плёнки. При увеличении толщины плёнки межчастичное расстояние увеличивалось. Показано, что взаимодействие и сближение частиц может происходить, когда частицы находятся на расстоянии, более чем в 5 раз превышающем их диаметр.

Наджар и Галерн [64] исследовали самоорганизацию капель изотропной жидкости в тонких свободно подвешенных пленках с антиклинным упорядочением, образованных неполярной смесью изомеров антисегнетоэлектрического жидкого кристалла. При высокой температуре в плёнках зарождались капли изотропной жидкости. Авторы наблюдали образование цепочек из капель. Для частиц небольшого размера расстояние между поверхностями капель в цепочке было около $1.3a$. При увеличении размеров капель до ~ 50 мкм происходило слияние капель. В данном эксперименте авторы не наблюдали возле частиц топологического дефекта, что, по их мнению, может быть связано как с малой внутрислоевой анизотропией плёнок, так и с тем, что дефект располагается вблизи границы частицы из-за слабого сцепления на границе капель. Авторами использована концепция экстраполяционной длины ξ , согласно которой жёсткие граничные условия реализуются не на границе частицы, а внутри нее на расстоянии ξ от поверхности. Топологический дефект поэтому располагается на меньшем расстоянии от границы, чем для жёстких граничных условий. Для капель большого размера топологический дефект может оказаться внутри капли, что приводит к приближению капель друг к другу и их слиянию.

Другое поведение было обнаружено для частиц (капель нематической фазы) в плёнках SmC жидкого кристалла [65, 66]. Конфигурация $\mathbf{c}$ -директора возле частиц была квадрупольной. Частицу сопровождал не один топологический дефект, а два дефекта на противоположных полюсах частицы. Топологический заряд каждого дефекта равен $-1/2$, что отвечает нулевому суммарному заряду капли и дефектов. В соответствии с топологическим запретом на существование дефектов с полуцелым зарядом в SmC дефекты располагаются на границе частиц. Линия, соединяющая дефекты, параллельна ориентации $\mathbf{c}$ -директора вдали от частицы. Частицы образуют цепочки, ориентирующиеся под углом к $\mathbf{c}$ -директору. Кроме того, наблюдалось образование не только линейных, но и разветвлённых цепочек. При большой концентрации частиц образуются двумерные структуры. Причины такого различия поведения и взаимодействия частиц в полярных и неполярных плёнках были неясны.

Теоретические исследования поведения и взаимодействия частиц в двумерных плёнках выполнены Тасинкевичем с соавторами. В работе [67] аналитически рассчитано взаимодействие частиц с жёсткими граничными условиями на поверхности и квадрупольной конфигурацией директора у изолированной частицы. Следует отметить, что расчёт проведен не для смектика C , а для двумерного нематика, что приводит к ряду отличий от ситуаций, реализующихся в плёнках смектика C . Так, в двумерном нематике топологические дефекты с зарядом $-1/2$ располагаются не на границе частицы, а рядом с ней. Равновесное расстояние дефектов от границы частицы определяется из условия минимума упругой энергии. На больших расстояниях энергия взаимодействия частиц пропорциональна $1/r^4$. Проведены численные расчёты взаимодействия частиц на малых расстояниях. При приближении частиц друг к другу положения топологических дефектов сдвигаются относительно положения у изолированных частиц. Рассчитано положение частиц, соответствующее минимуму энергии. Качественно поведение частиц на больших расстояниях соответствует наблюдавшемуся в эксперименте, однако образующиеся из частиц стабильные структуры отличаются от реализующихся в плёнках SmC .

В работе [68] проведен численный расчёт взаимодействия двух частиц с дипольной конфигурацией и жёсткими граничными условиями в плёнке SmC . Расчёт проведён с использованием метода сетки с переменным размером ячейки. На больших расстояниях энергия взаимодействия пропорциональна $1/r^2$ в соответствии с результатами аналитических расчётов. Рассчитана равновесная конфигурация двух частиц на малых расстояниях. Минимум упругой энергии соответствует межчастичному расстоянию $D = (2.82 \pm 0.01)a$. Топологический дефект располагается посередине между двумя частицами на расстоянии, равном расстоянию от частицы в изолированном диполе. Следует отметить, что в перечисленных теоретических работах ориентация $\mathbf{c}$ -директора на границе частиц в смектических плёнках предполагалась гомеотропной. Как мы увидим в дальнейшем, это не соответствует экспериментально наблюдаемой в подавляющем большинстве случаев ситуации. Для трехмерной сферы планарные граничные условия, в отличие от гомеотропных, требуют существования на ее поверхности топологических дефектов. В плёнке с двумерным полем молекулярного упорядочения как гомеотропные, так и планарные граничные условия допускают отсутствие топологических дефектов на границе частиц. Различие в граничных условиях приводит к отличающейся ориентации диполей и квадруполов относительно директора на бесконечности, но не меняет основных результатов, касающихся энергии взаимодействия частиц на больших расстояниях

и упорядоченных структур, образующихся в результате самоорганизации частиц.

Фукуда и Йокояма [69] провели численные расчёты конфигурации директора вблизи частицы в двумерном нематике. Расчёты проведены на основе теории Ландау-де Жена с использованием тензорного нематического параметра порядка. В расчётах использована сетка с переменным размером ячейки. Сцепление на поверхности частицы предполагается жестким. Энергия квадрупольной конфигурации с двумя топологическими дефектами с зарядом $S = -1/2$ каждый оказывается меньше энергии дипольной конфигурации с одним дефектом с зарядом $S = -1$. Это отличается от ситуации в трехмерном нематике, когда для жёстких гомеотропных граничных условий реализуется дипольная конфигурация. Равновесное расстояние дефекта с зарядом $S = -1/2$ от центра частицы, полученное в численных расчётах, согласуется с аналитическим выражением $r_d = (7/3)^{1/4}a$ (когда эффективный размер топологического дефекта мал по сравнению с размерами частицы). Рассчитана динамика трансформации дипольной конфигурации в квадрупольную.

1.2. Полярные фазы жидких кристаллов

1.2.1. Открытие и экспериментальные исследования полярных фаз и субфаз

Полярные жидкие кристаллы были открыты в 1975 году [2]. Сегнетоэлектрическая SmC^* фаза имеет одномерное трансляционное упорядочение, позиционный порядок в плоскости смектических слоёв отсутствует. Молекулы в слое ориентированы вдоль одного направления (**n**-директор). Длинные оси молекул наклонены в плоскости слоя. Ориентацию молекул в i -ом слое можно характеризовать полярным углом θ_i (отклонение длинных осей молекул от нормали к плоскости слоя) и азимутальной ориентацией φ_i в плоскости слоя (рис. 1.5). Для описания ориентации молекул используется также двумерный вектор ξ_i , представляющий собой проекцию длинных осей молекул на плоскость слоя (рис. 1.5). Ориентация молекул в соседних слоях SmC^* близка к синклинной $\varphi_i - \varphi_{i+1} \approx 0$. Отличие $\varphi_i - \varphi_{i+1}$ от нуля связано с хиральностью. Фазы, образованные хиральными молекулами, обозначают звёздочкой (например, SmC^*). В SmC^* хиральность приводит к образованию спиральной структуры с небольшим изменением азимутальной ориентации молекул от слоя к слою, ось спирали перпендикулярна смектическим слоям. Период спирали может быть от нескольких десятков до нескольких тысяч слоёв. Другим следствием хиральности и синклинной ориентации молекул является возникновение спонтанной поляризации. Симметрия смектических слоёв разрешает слоевую

поляризацию в SmC^* , перпендикулярную плоскости наклона молекул. Геликоидальное упорядочение приводит к компенсации поляризации на макроскопическом масштабе длины спирали. Интенсивные исследования полярных жидких кристаллов, последовавшие сразу же после их открытия, были связаны с интересными физическими, в том числе электрооптическими свойствами и возможностью практического использования полярных структур. Было синтезировано большое число веществ, имеющих полярное упорядочение. Физические характеристики ряда синтезированных веществ, в частности, тристабильное переключение в электрическом поле [70], отличались от характеристик, типичных для сегнетоэлектрической полярной структуры SmC^* . Наблюдавшиеся различия были связаны с существованием полярных фаз с антисегнетоэлектрическим и сегнетиэлектрическим упорядочением. Хиральность, так же как в SmC^* фазе приводит к возникновению в этих структурах поляризации, перпендикулярной плоскости наклона молекул и к геликоидальному упорядочению в направлении вдоль нормали к смектическим слоям.

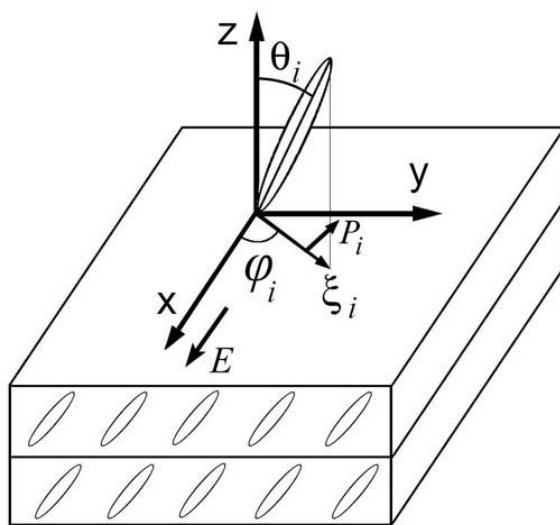


Рис. 1.5. Слойная структура смектического жидкого кристалла. В смектических C фазах длинные оси молекул наклонены по отношению к нормали к плоскости слоёв. Ориентация молекул в i -м слое может быть охарактеризована полярным углом θ_i и азимутальным углом φ_i или двумерным вектором ξ_i , представляющим собой проекцию направления длинных осей молекул на плоскость слоя. В полярных жидкокристаллических фазах каждый слой обладает электрической поляризацией, перпендикулярной плоскости наклона молекул.

Существенный вклад в определение структуры антисегнетоэлектрика SmC_A^* внесли оптические эксперименты Чандани и соавторов [70]. Проведённые ими измерения

спектров оптического пропускания, связанного с дифракцией света, вращения плоскости поляризации света показали, что оптическое вращение и направление вращения спирали меняют знак при переходе от SmC^* к SmC_A^* фазе. Полосы селективного отражения наблюдаются в SmC^* и SmC_A^* для различных направлений круговой поляризации света. При падении света нормально к плоскости смектических слоёв в SmC^* и в SmC_A^* наблюдается отражение, соответствующее половине шага спирали. При наклонном падении света в SmC_A^* происходит только коротковолновое смещение дифракционной полосы. В SmC^* кроме полосы, соответствующей половине шага спирали, появляется длинноволновая полоса на длине волны, соответствующей полному шагу спирали (рис. 1.6). На основании измерений селективного отражения и вращения плоскости поляризации света была предложена модель SmC_A^* фазы. В SmC_A^* фазе азимутальная ориентация молекул в соседних слоях близка к антиклинной $\Delta\varphi = \varphi_{i+1} - \varphi_i \approx \pi$. Отличие $\Delta\varphi$ от π связано с хиральностью и образованием спиральной структуры. SmC_A^* можно представить в виде двойной спирали, ориентация плоскостей наклона молекул в которой сдвинута по фазе на $\pi + \pi/N$, где N — число слоёв в периоде. Из-за конечной длины геликоидальной спирали поляризация соседних слоёв компенсируется не полностью, что приводит к существованию локальной поляризации.

В оптических экспериментах на тонких смектических плёнках антиклинное упорядочение было установлено в работах Галерна и Либерта [71], Бара и Флингера [72, 73]. Галерн и Либерт [71] исследовали плёнки с наклонной ориентацией молекул в смектических слоях, находящиеся на поверхности изотропных капель. Использовалась рацемическая смесь МНТАС [71]. Измерение двулучепреломления показало, что при температуре существенно выше температуры плавления на поверхности находится плёнка в два молекулярных слоя. Проекция поляризации на плоскость плёнки была параллельна плоскостям наклона молекул. При понижении температуры происходило послойное утолщение смектической плёнки. Основываясь на оптических наблюдениях плёнок с четным и нечетным числом слоёв, их поведении в электрическом поле, авторы сделали вывод, что плёнки имеют антиклинную структуру.

Свободно подвешенные полярные плёнки исследовались Баром и Флингером [72, 73]. Измерения проведены на плёнках толщиной 2, 3, 4 смектических слоя. Разность фаз Δ для s- и p-поляризаций проходящего через плёнку света определялась для двух противоположных направлений электрического поля, перпендикулярных плоскости падения света. В SmC^* фазе измеренные величины Δ соответствовали синклинной

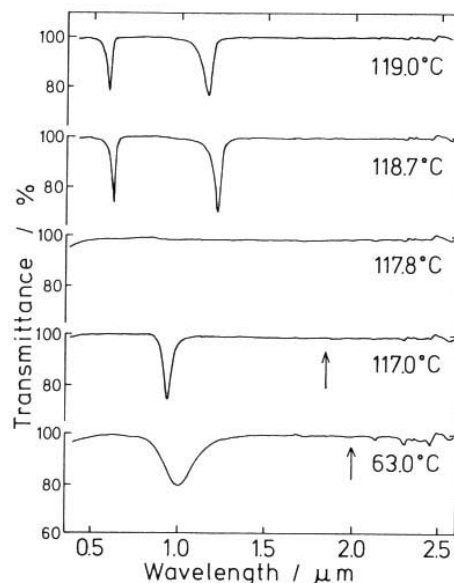


Рис. 1.6. Спектры пропускания света для полярного жидкого кристалла МНРОВС при наклонном падении в SmC^* (119.0°C, 118.7°C), SmC_{d3}^* (117.8°C), SmC_A^* (117.0°C), SmI^* (63.0°C) фазах. Две полосы в спектре SmC^* соответствуют периодичности, равной половине шага спирали и целому шагу. В SmC_A^* фазе длинноволновой полосы (стрелка на рисунке) нет. Из работы [70].

ориентации молекул. Δ в плёнках всех толщин отличалась для двух направлений поля. В SmC_A^* фазе в плёнках с четным числом слоёв (4-х и 2-х слойные плёнки) Δ не изменялась при изменении направлении поля, что говорит об отсутствии поляризации, перпендикулярной плоскости наклона молекул. Впоследствии Линк и соавторы [74] показали, что в плёнках с четным числом слоёв имеется поляризация, параллельная плоскости наклона молекул, при изменении направления поля происходит переориентация молекул, однако при обоих направлениях поля Δ одно и то же. В плёнках с нечетным числом слоёв (3-х слойные плёнки) происходило изменение Δ при изменении направления поля [72], то есть происходит переориентация направления наклона молекул в слоях. Полученные результаты говорят о том, что направление наклона молекул и слоевая поляризация изменяют ориентацию на 180° от слоя к слою, то есть об антиклинном упорядочении молекул в SmC_A^* фазе.

SmC_α^* фаза образуется обычно между SmA и сегнетоэлектрической SmC^* фазами. В ряде веществ её можно наблюдать между SmA и антисегнетоэлектрической SmC_A^* структурами. Ло и соавторы [75–77] одними из первых оптическими методами исследовали геликоидальную структуру SmC_α^* фазы. Измерения в отражённом свете проводи-

лись на почти плоских каплях толщиной несколько микрон, находящихся на стеклянной подложке. Наблюдения периодических структур, связанных с изменением толщины капель и эллиптичности отраженного света, позволили оценить период структуры. Согласно этим измерениям, период SmC_α^* фазы мог составлять величину порядка десятка молекулярных слоёв. Изменение азимутальной ориентации молекул $\Delta\varphi$ увеличивалось с температурой до величин, больших $\pi/2$, что соответствовало периоду меньше 4 слоёв. В эллипсометрических измерениях, проведённых Баром с соавторами [78], Шлауфом с соавторами [79], наблюдались характерные осциллирующие изменения эллипсометрических величин (Δ и Ψ) с температурой. Дискретная феноменологическая модель антисегнетоэлектрических жидких кристаллов была использована Ровшек и соавторами [80] для описания осциллирующей температурной зависимости эллипсометрического параметра Δ во внешнем электрическом поле [78]. Результаты расчетов согласовывались с короткошаговой геликоидальной структурой SmC_α^* фазы. Наблюдаемое в эксперименте [79] число осцилляций k в Δ непосредственно связано с изменением разности в азимутальной ориентации молекул $\Delta\alpha = \alpha_{ht} - \alpha_{lt}$, где α_{ht} и α_{lt} соответственно разность азимутальной ориентации молекул в соседних слоях при высокой и низкой температуре $\Delta\alpha = 2\pi k/N$, где N — число смектических слоёв в плёнке. Определение α требовало численных расчетов разности фаз Δ между р- и s- компонентами проходящего через образец света. Сопоставление с экспериментальными данными показало, что $\Delta\alpha$ в SmC_α^* фазе в исследованном веществе (11HFBVM7) уменьшается при понижении температуры от порядка 18° до 7° . Измерения позволили также определить $\Delta\alpha$ в SmC^* фазе (при понижении температуры в пределах SmC^* фазы $\Delta\alpha$ уменьшалось от 6° до 4°). Использованный эллипсометрический метод стал в дальнейшем широко применяться в исследованиях SmC_α^* фазы.

В эллипсометрических экспериментах использовалось небольшое электрическое поле (2–3 В/см [79]), которое было достаточным для ориентации образцов, но не деформировало структуру SmC_α^* фазы. Использовались плёнки от нескольких десятков до нескольких сотен молекулярных слоёв. Из эллипсометрических измерений [81] было установлено, что только в объёме свободно подвешенной плёнки образуется короткошаговая спираль, в которой с-директор поворачивается равномерно от слоя к слою. В поверхностных слоях с-директор ориентирован в одной плоскости. Поверхностная ориентация в различных веществах может распространяться от нескольких до порядка десятка молекулярных слоёв. Осцилляции в Δ при изменении температуры связаны с

изменением периода во внутренних слоях плёнки. Количество осцилляций изменяется линейно с изменением толщины плёнки. Каждая осцилляция сопровождается скачкообразным изменением Δ и Ψ при температуре, когда поляризация плёнки становится нулевой. Эллипсометрические измерения позволили количественно описать структуру SmC_α^* фазы в различных веществах, её изменение с температурой, связать особенности температурного изменения Δ и Ψ со структурой SmC_α^* фазы в плёнках.

Прежде чем перейти к описанию экспериментов по определению структуры других полярных фаз (SmC_{d3}^* и SmC_{d4}^*), необходимо сделать замечание относительно обозначений этих структур. В диссертации для соразмерных фаз с периодом более двух слоёв используется система обозначений, предложенная в работе [82]. Число в нижнем индексе обозначает число слоёв в элементарной ячейке. Однако при описании полученных ранее результатов также используются другие обозначения. Сегнетоэлектрическая структура SmC_{d3}^* также обозначается SmC_{FI1}^* и SmC_γ^* , антисегнетоэлектрическая структура SmC_{d4}^* также обозначается SmC_{FI2}^* и AF.

Несмотря на проведение в 1990-х годах большого числа оптических, электрооптических и рентгеновских исследований новых структур [83–91], молекулярное упорядочение в SmC_{FI1}^* , SmC_{FI2}^* фазах оставалось неясным. Структуры элементарных ячеек SmC_{FI1}^* и SmC_{FI2}^* фаз были определены в конце 1990-х–начале 2000-х годов в измерениях резонансного рентгеновского рассеяния и оптических эллипсометрических экспериментах. Обычное рентгеновское рассеяние со скалярным структурным фактором чувствительно к модуляции плотности. Изменение только азимутальной ориентации молекул не приводит к изменению электронной плотности. В рассеянии наблюдается дифракция, связанная с трансляционным упорядочением смектических слоёв с волновым вектором $q = q_0 l$, где $q_0 = 2\pi/d$, d — толщина смектических слоёв, $l = 1, 2, \dots$. Обычное рентгеновское рассеяние при отсутствии модуляции плотности не позволяет определить периодичность различных субфаз и наличие геликоидального упорядочения. В случае резонансного рассеяния с энергией рентгеновского излучения, близкой к краю поглощения выделенного атома в молекуле, структурный фактор тензорный. Вид тензора зависит от ориентации связей выделенного атома по отношению к поляризации рентгеновского излучения, поэтому рассеяние чувствительно к ориентации молекул в элементарной ячейке, что приводит к появлению дополнительных пиков, запрещённых в обычном рентгеновском рассеянии. Кроме основных пиков ($q = q_0 l$), могут наблюдаться дополнительные отражения, связанные с различной ориентацией молекул и с

периодическим упорядочением элементарных ячеек. Резонансные пики соответствуют волновым векторам

$$q = q_0[1 \pm m(1/n + \varepsilon)], \quad (1.4)$$

где $m = 1, 2$; n — число слоёв в элементарной ячейке [8]. Первый член в (1.4) связан с упорядочением смектических слоёв, m/n с упорядочением **c**-директора в слоях элементарной ячейки, $m\varepsilon$ с длинноволновым хиральным упорядочением. ε определяется отношением толщины смектического слоя и периода длинноволновой спирали. Следует отметить, что большую роль в постановке и интерпретации результатов экспериментов по резонансному рассеянию сыграла теоретическая работа Дмитриенко [92], в которой был проведён расчёт резонансного рассеяния для кристаллографических структур.

Первые эксперименты по резонансному рассеянию [8] были проведены на жидком кристалле с последовательностью фаз ИЖ — SmA — SmC_α^* — SmC^* — SmC_{FI2}^* — SmC_{FI1}^* — SmC_A^* — Cr. Для экспериментов было синтезировано специальное вещество с атомом серы в центральной части молекулы [8, 9]. Использовалось рентгеновское излучение с энергией, близкой к краю поглощения серы. В резонансном рассеянии были обнаружены сателлитные пики (рис. 1.7), связанные с четырехслойным упорядочением в SmC_{FI2}^* фазе и трехслойной структурой в SmC_{FI1}^* фазе. В SmC_α^* фазе дифракция соответствовала несоразмерной со слоевым упорядочением структуре. При понижении температуры период структуры уменьшался от примерно восьми слоёв до пяти. Рентгеновские исследования подтвердили результаты оптических экспериментов на тонких плёнках [71–73] относительно двухслойного упорядочения в антисегнетоэлектрической SmC_A^* фазе. Наблюдалось расщепление резонансных сателлитных пиков в SmC_A^* , связанное со спиральной структурой. В рацемической смеси, в которой нет спиральной структуры, расщепление отсутствовало (рис. 1.7(e)). В SmC_{FI2}^* фазе расщепление резонансных пиков не наблюдалось, что указывает на большой период спиральной структуры (более 2.5 мкм). Экспериментальные результаты сопоставлены с “clock”-моделью и моделью Изинга. “Clock”-модель, в которой плоскости наклона молекул равномерно поворачиваются от слоя к слою, по мнению авторов статьи [8] наиболее подходила для описания экспериментальных результатов. Важным результатом проведённых исследований [8, 9] являлась демонстрация уникальных возможностей резонансного рассеяния для определения структуры фаз с многоуровневым упорядочением.

Согласно симметричному рассмотрению [93] структура SmC_{FI2}^* фазы может быть

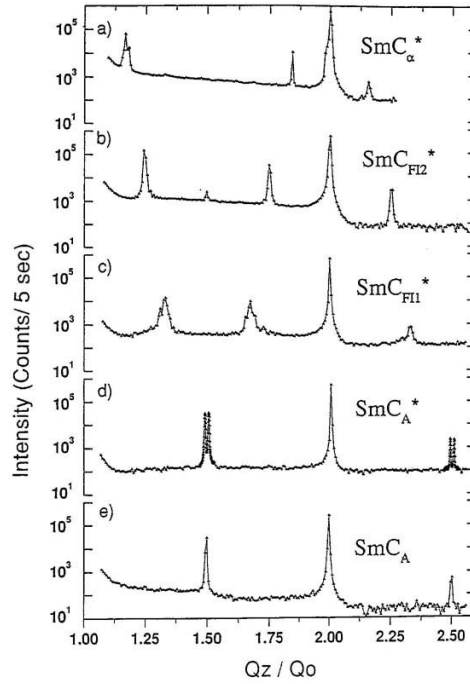


Рис. 1.7. Интенсивность резонансного рентгеновского рассеяния в различных смектических фазах SmC_α^* , SmC_{d4}^* (SmC_{FI2}^*), SmC_{d3}^* (SmC_{FI1}^*), SmC_A^* и в неполярной антиклинной SmC_A фазе. Положение спутных пиков соответствует периодичности элементарной ячейки фаз. Расщепление пиков в соразмерных структурах связано с наличием длинноволновой закрутки. Отсутствие расщепления пиков в SmC_A фазе свидетельствует о плоской структуре. Из работы [8].

одноосной с равномерным поворотом плоскостей наклона молекул или двuosной с поворотом $\mathbf{c}$ -директора в соседних слоях на углы δ и $\pi - \delta$. В этом случае последовательность азимутальной ориентации молекул в слоях: $0, \delta, \pi, \pi + \delta$. Интерпретация первых экспериментов по резонансному рассеянию (“clock” модель) противоречила результатам последующих оптических измерений [94]. Джонсон и соавторы [94] провели эллипсометрические измерения в SmC_{FI1}^* и SmC_{FI2}^* фазах с использованием свободно подвешенных плёнок. Были измерены эллипсометрические параметры Δ и Ψ как функция ориентации направления электрического поля в плоскости плёнки. Δ и Ψ характеризуют степень двuosности и средний угол наклона молекул в ячейке θ_{UC} . Качественно смысл двuosности и θ_{UC} может быть понят на примере SmC^* и SmC_A^* фаз. В SmC^* структуре имеются большая двuosность и θ_{UC} вследствие того, что направление наклона молекул с соседних слоев мало отличается. В SmC_A^* фазе сохраняется большая двuosность, однако $\theta_{UC} \approx 0$ из-за антиклинной ориентации молекул. Проведенные измерения показали, что в SmC_{FI2}^* и SmC_{FI1}^* фазах имеется большая двuosность, при этом $\theta_{UC} \approx 0$ в SmC_{FI2}^*

структуре и $\theta_{UC} \neq 0$ в $\text{Sm}C_{FI1}^*$. Количественный расчет дал для двух веществ со $\text{Sm}C_{FI2}^*$ фазой значения $\delta = 7^\circ$ и $\delta = 18^\circ$ и для $\text{Sm}C_{FI1}^*$ фазы $\delta = 56^\circ$. Поскольку в модели Изинга $\delta = 0$, а в “clock” модели $\delta = 120^\circ$ в $\text{Sm}C_{FI1}^*$, $\delta = 90^\circ$ в $\text{Sm}C_{FI2}^*$, полученные значения δ не согласуются с “clock” моделью, а ближе к модели Изинга. Модель с промежуточными значениями δ получила название “deformed clock model” (рис. 1.8). Эту модель иногда также называют “distorted clock” или “distorted Ising” моделью. Она оказалась наиболее приемлемой для описания эллипсометрических экспериментов. Используя полученные значения δ , было рассчитано резонансное рассеяние для жидкого кристалла, на котором проводился эксперимент [9]. Расчет показал, что на основе данных [8, 9], полученных при недостаточно высоком разрешении по q , нельзя сделать однозначного вывода о применимости “clock”-модели или модели Изинга.

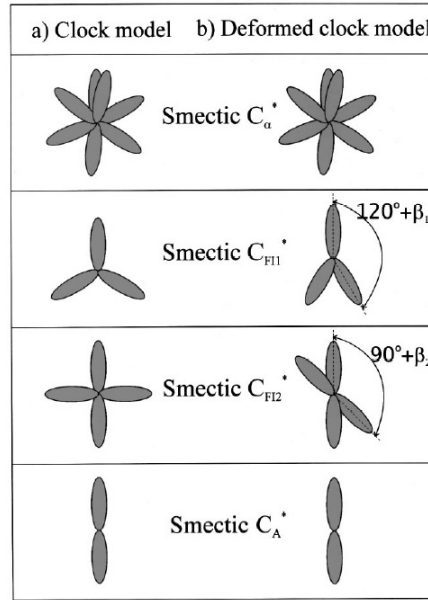


Рис. 1.8. Структура полярных фаз в «кlock-модели» (слева) и «деформированной кlock-модели» или двуосной «кlock-модели» (справа). Из работы [98].

“Distorted clock” модель (рис. 1.8) оказалась наиболее приемлемой для описания результатов резонансного рассеяния, проведённых с высоким разрешением в $\text{Sm}C_{FI2}^*$ фазе [95]. Измерения рентгеновского рассеяния позволили разрешить тонкую структуру резонансных пиков. В дифракции с волновыми векторами $q = 2\pi l/d$ преобладает интенсивность, связанная со скалярной компонентой структурного фактора. Основываясь на теории, развитой Левелют и Пансю [96], Кади с соавторами [95] рассчитали тонкую структуру дифракционных пиков. Относительная интенсивность резонансных пиков зависит от угла разориентации слоёв δ относительно плоской структуры. Резуль-

таты измерений [95] согласовывались с двуосной локальной структурой $\text{Sm}C_{FI2}^*$ фазы. Угол δ составлял величину около $15\text{--}20^\circ$, что близко к результатам эллипсометрических экспериментов [94]. Детальное измерение резонансного рассеяния на свободно подвешенных смектических плёнках толщиной порядка 500 слоёв, проведённое на серии жидкокристаллических веществ [97] показало, что шаг в $\text{Sm}C_\alpha^*$ фазе может существенно отличаться в различных веществах. В исследованных материалах шаг спирали составлял величину от порядка 5 до 54 смектических слоёв. И в этих экспериментах асимметричная “distorted clock” структура оказалась наиболее подходящей для описания резонансного рассеяния.

1.2.2. Континуальная теория

Для объяснения образования различных фаз и их температурной последовательности был предложен ряд феноменологических моделей.

Описание структуры сегнетоэлектрической $\text{Sm}C^*$ фазы её трансформации в электрическом поле успешно проводилось с использованием континуальной теории. Естественна поэтому попытка использования континуальной феноменологической модели Ландау фазовых переходов для описания структур и их температурных последовательностей в полярных смектиках. Континуальный подход был развит в работах Орихара, Ишибаши [99] и Жекша, Чепич [100, 101]. Ориентации молекул описываются двухкомпонентным вектором ξ_i , где $i = 1, 2$ относится к четным и нечетным смектическим слоям. Параметром порядка могут служить два вектора, являющихся комбинацией ξ_1 и ξ_2 [100]. При учёте зависимости энергии от поляризации слоёв $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$ вводятся 4 параметра порядка, которые являются двухкомпонентными векторами:

$$\xi_f = \frac{1}{2}(\xi_1 + \xi_2), \quad \mathbf{P}_f = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2), \quad \xi_a = \frac{1}{2}(\xi_1 - \xi_2), \quad \mathbf{P}_a = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2). \quad (1.5)$$

Векторы ξ_f и ξ_a представляют соответственно сегнетоэлектрическое и антисегнетоэлектрическое упорядочение. Предполагается, что параметр порядка изменяется от слоя к слою незначительно, так что можно использовать континуальное приближение. Свободная энергия в теории Ландау разлагается по степеням сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического параметров порядка, причем температуры, при которых изменяется знак квадратичного члена разложения, отличаются для сегнетоэлектрического и

антисегнетоэлектрического параметров порядка

$$\alpha_f = a(T - T_{f,0}), \quad \alpha_a = a(T - T_{a,0}). \quad (1.6)$$

При отсутствии взаимодействия между параметрами порядка кроме SmA фазы образуются сегнетоэлектрическая SmC^* и антисегнетоэлектрическая SmC_A^* структуры с фазовыми переходами первого рода между ними [100], что следует уже из симметричного рассмотрения. В сегнетоэлектрической фазе угол наклона $\theta_f \neq 0$, в то время как $\theta_a = 0$. В антисегнетоэлектрической фазе $\theta_f = 0$, $\theta_a \neq 0$. При наличии взаимодействия $\frac{1}{2}\gamma_1 \xi_f^2 \xi_a^2 + \frac{1}{2}\gamma_2 (\xi_f \cdot \xi_a)^2$ и поляризации возможные структуры могут быть получены при минимизации энергии по параметрам порядка. При линейной связи между структурным и полярным параметром порядка можно выразить поляризацию через структурный параметр порядка и записать энергию как функцию только структурного параметра порядка. В общем случае помимо SmA , SmC^* и SmC_A^* могут образовываться две промежуточные структуры: модулированная структура с геликоидальной модуляцией, описываемая одним волновым вектором (SmC_{SM}^*) и несоразмерная структура с доменными стенками (SmC_{IC}^*). Структура SmC_{SM}^* фазы зависит от знака γ_2 . При $\gamma_2 < 0$ молекулы наклонены в одной и той же плоскости, угол наклона отличается в соседних слоях. При $\gamma_2 > 0$ плоскости наклона молекул отличаются в соседних слоях, молекулы наклонены под одним и тем же углом к плоскости слоя. Первоначально экспериментально наблюдаемая промежуточная SmC_γ^* фаза была интерпретирована как SmC_{SM}^* . Однако когда структура промежуточных фаз была определена, оказалось, что эти фазы отличаются от SmC_{SM}^* . Континуальная теория указывает на возможность образования промежуточной структуры между SmC^* и SmC_A^* фазами. Однако теория не описывает многообразия субфаз, в частности образование SmC_α^* фазы. Недостаток континуальной модели — плавное изменение параметра порядка. Модель не позволяет описать структуры с периодом в несколько молекулярных слоёв, когда происходит существенное изменение параметра порядка от слоя к слою.

Следующим шагом в попытках описания многообразия полярных структур было использование дискретной модели. В дискретной модели Ландау фазовых переходов параметром порядка являются двухкомпонентные вектора для каждого слоя смектической структуры.

Одна из первых удачных попыток описания субфаз и их последовательностей была

сделана Пикиным, Горкуновым и др. [102, 103]. Они постулировали существование короткошаговых (SPM) и длинношаговых (LPM) мод в полярном смектике. Число короткошаговых мод определяется смектическими корреляциями с корреляционной длиной ξ . В веществах с малой корреляционной длиной образуется только сегнетоэлектрическая SmC^* фаза. При увеличении ξ могут существовать несколько короткошаговых мод, что приводит к образованию сегнетиэлектрических и антисегнетоэлектрических субфаз. Образование различных полярных фаз определяется величиной корреляционной длины ξ , хиральности f и отношения r/R пространственно неоднородных и однородных членов свободной энергии. Большая величина этих параметров приводит к образованию промежуточных субфаз. Полярное и хиральное взаимодействия вызывают изменение волнового вектора и образование несоразмерных структур. При отсутствии взаимодействия между модами наклон молекул в элементарной ячейке одинаков. Наиболее коротковолновая структура образуется при низкой температуре (SmC_A^* фаза). Структура SmC_α^* фазы, образующейся при высокой температуре, является смесью нескольких волн. Однако рассматриваемая модель не позволяет описать многообразие последовательностей многослойных структур.

1.2.3. Модель Изинга для описания субфаз

Образование фаз с модулированной структурой — распространённое явление в физике конденсированного состояния, причём во многих случаях системы имеют склонность к образованию преимущественно соразмерных с элементарным периодом структур. Одним из наиболее известных примеров образования модулированных структур является упорядочение спинов в магнитных системах. Для их описания была применена модель Изинга [104–106]. Межслоевые взаимодействия в модели Изинга имеют сравнительно простой вид [104–106], однако они могут приводить к возникновению большого числа структур, в частности, к образованию так называемой чёртовой лестницы (devil's staircase) с бесконечным числом соразмерных структур [104–106]. Расчёты показывают, что трансформация во внешнем поле также может происходить в виде лестницы из бесконечного числа переходов между соразмерными структурами, причём любая пара переходов разделена ещё промежуточным переходом. Модель Изинга была впоследствии использована для описания полярных смектиков [107–110]. Поскольку фрустрационное взаимодействие через один молекулярный слой имеет принципиальное значение для образования различных фаз модель получила название ANNNI модель (axial next nearest neighbor Ising model). Предполагается, что упорядоченные фазы име-

ют одномерные структуры, то есть ориентация зависит только от одной координаты (нормали к плоскости слоев). Набор получающихся полярных структур зависит от того, фиксируется ли угол наклона молекул в слоях или он может изменяться от слоя к слою. При фиксированном угле наклона структура слоя характеризуется переменной, которая может принимать два значения $+1$ и -1 для описания ориентации наклона молекул в противоположных направлениях. В смектических структурах были взяты те же типы взаимодействий, которые использовались в магнетиках. Свободная энергия имеет вид [109, 110]

$$G = G_0 - J_1 \sum_i s_i s_{i+1} - J_2 \sum_i s_i s_{i+2} - J_3 \sum_i s_i s_{i+3}. \quad (1.7)$$

Здесь $s_i = \pm 1$ спин в модели Изинга для магнетиков. Следует отметить, что энергия типа (1.7) может быть использована для описания других периодических структур, в частности, интеркалированного графита [106, 111]. В этом случае $s_i = \pm 1$ указывает на присутствие или отсутствие интеркалированных атомов в i -м слое. Ввиду общности использованной модели исследования полярных структур важны не только для жидких кристаллов, но и представляют общезначимый интерес. Первый член в (1.7) описывает молекулярные взаимодействия внутри слоёв. В модели Изинга помимо взаимодействия соседних слоёв (J_1) имеется фрустрационное взаимодействие (J_2) между молекулами, разделенными одним смектическим слоем и взаимодействие через два слоя (J_3). При $J_2, J_3 = 0$ образуются структуры только с синклинной или антиклинной ориентацией молекул, которые можно сопоставить со SmC и SmC_A фазами жидких кристаллов. Фрустрационное взаимодействие через один слой при $J_2 < 0$ и взаимодействие через два слоя приводят к образованию большого числа многослойных структур, располагающихся на фазовой диаграмме $J_1/|J_2| - T$ между SmC и SmC_A . Период и последовательность изменения ориентации молекул в части из этих структур соответствуют экспериментально наблюдаемым смектическим фазам. Такими структурами, в частности, являются 4-слойная антисегнетоэлектрическая антифаза ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) и трехслойный сегнетиэлектрик ($\uparrow\uparrow\downarrow$). Взаимодействие через два молекулярных слоя при $J_3 > 0$ способствует синклинной ориентации молекул взаимодействующих слоёв и таким образом стабилизирует трехслойную структуру. Антисегнетоэлектрическая антифаза и трехслойная структура являются плоскими аналогами смектических SmC_{FI2}^* и SmC_{FI1}^* фаз. Движение по фазовой диаграмме $J_1/|J_2| - T$ в сторону уменьшения температуры и уменьшения $J_1/|J_2|$ приводит к последовательности структур: синклинная ориента-

ция молекул — антисегнетоэлектрическая антифаза — трехслойный сегнетиэлектрик — антиклинная ориентация молекул. Эту последовательность можно сопоставить с экспериментально наблюдаемой последовательностью фаз $\text{SmC}^* - \text{SmC}_{FI2}^* - \text{SmC}_{FI1}^* - \text{SmC}_A^*$. При повышении температуры новые фазы появляются в узких интервалах параметров между однослойной и четырёхслойной, четырёхслойной и трёхслойной, трёхслойной и двухслойной структурами [107]. В расчётах, в которых допускается изменение угла наклона молекул (т.е. изменение спина в слоях магнетика) был получен дополнительный набор структур, в частности, 6-слойная антисегнетоэлектрическая фаза [108]. Кроме того, в многослойных структурах может происходить модуляция амплитуды периодического упорядочения.

Однако имеются существенные различия между структурами, наблюдаемыми в эксперименте и следующими из модели Изинга. Эти различия связаны с тем, что в модели Изинга плоскости наклона молекул, как и спины в магнитных системах, могут ориентироваться только вдоль определённых фиксированных направлений. Как следствие этого, модель Изинга не может описывать геликоидальную структуру смектических фаз, в частности, длинношаговую спираль SmC^* и SmC_A^* . Более того, параметр порядка в многослойных полярных структурах является двумерным вектором, ориентация которого в элементарной ячейке может изменяться от слоя к слою, причём изменение ориентации зависит как от параметров модели, так и от температуры. Такая структура субфаз несовместима с моделью Изинга с фиксированными ориентациями молекул в слоях. В большом числе полярных веществ образуется SmC_α^* фаза с короткошаговым периодом, несоразмерным со слоевым упорядочением. Структура SmC_α^* фазы также не описывается в рамках модели Изинга. Вместо SmC_α^* фазы в области высоких температур в модели Изинга образуются соразмерные структуры с периодом 5–20 слоёв с синклинной и антиклинной ориентацией молекул. В магнетиках сильное кристаллическое поле позволяет ориентироваться спинам только в нескольких заданных направлениях, например в двух противоположных. В жидких кристаллах в плоскости слоёв отсутствуют взаимодействия, приводящие к фиксированным ориентациям **c**-директора, она может быть произвольной и определяться межслоевыми взаимодействиями. Для описания экспериментально наблюдаемых структур более подходящей оказалась ANNNXY модель, в которой **c**-директор может ориентироваться в любом направлении в плоскости смектических слоёв (плоскость XY).

1.2.4. Дискретная модель

Основы современного подхода к расчёту структур субфаз, фазовых диаграмм и температурной последовательности фаз были заложены в работах Сан и др. [112], Чепич и Жекша [113, 114]. Прогресс в описании полярных фаз связан с использованием дискретной феноменологической модели и фрустрационных взаимодействий между молекулярными слоями, разделенными одним слоем. В предложенной теории параметром порядка служили двухкомпонентные вектора ξ_i , описывающие величину и направление наклона молекул в i -м молекулярном слое. Свободная энергия представляет собой сумму по всем смектическим слоям. Для расчёта температурной последовательности фаз и фазовых диаграмм использовался дискретный вариант теории Ландау фазовых переходов. В первоначальном варианте теории [113, 114] энергия включала в себя члены Ландау, квадратичные и четвертой степени по параметру порядка, межслоевые взаимодействия между соседними слоями и через один слой, хиральное взаимодействие. Наибольший интерес представляют взаимодействия между соседними слоями и через один слой. Эти взаимодействия берутся в виде $\frac{1}{2}a_1 (\xi_i \cdot \xi_{i+1})$ и $\frac{1}{8}a_2 (\xi_i \cdot \xi_{i+2})$. Взаимодействие между соседними слоями соответствует упругой энергии $(\partial\xi/\partial z)^2$ в континуальной теории. Вид структур кардинальным образом зависит от знака a_2 . При $a_2 < 0$ возможно образование сегнетоэлектрической (при $a_1 < 0$) и антисегнетоэлектрической (при $a_1 > 0$) фазы [114]. Фрустрационное взаимодействие ($a_2 > 0$) способствует антиклинному упорядочению через один смектический слой, то есть структуре, несовместимой ни с сегнетоэлектрической, ни с антисегнетоэлектрической фазой. При большой абсолютной величине a_1 переход из SmA происходит в сегнетоэлектрик (при $a_1 < 0$) или в антисегнетоэлектрик ($a_1 > 0$). Учёт хирального взаимодействия приводит к длинношаговой спиральной сегнетоэлектрической или антисегнетоэлектрической структуре [113, 114]. При $|a_1| < a_2$ параметры порядка в соседних слоях ξ_i ориентированы под углом $\alpha = \arccos(-a_1/a_2)$, что приводит к образованию спиральной структуры. Большое различие в ориентации молекул в соседних слоях не позволяет описать эту структуру континуальной теорией. При отсутствии хиральности два направления закрутки спирали вырождены. Хиральность приводит к снятию вырождения, направление закрутки спирали определяется хиральностью. Эта структура была приписана $\text{Sm}C_\alpha^*$ фазе. При $|a_1| \ll a_2$ структура имеет период, близкий к 4 слоям с поворотом молекул в соседних слоях на угол, близкий к $\pi/2$. Модель субфаз, в которой направление наклона молекул равномерно поворачивается от слоя к слою (на угол $\pi/2$ в $\text{Sm}C_{FI2}^*$, $2\pi/3$ в $\text{Sm}C_{FI1}^*$), была названа “clock model” [8]. Хотя “clock model” не была подтверждена экспериментально в объёмных об-

разцах, она может быть использована для описания структур и фазовых переходов в свободно подвешенных плёнках [115].

1.2.5. Прямые и не прямые межслоевые взаимодействия, дискретная модель с анизотропной локальной структурой

Причины образования структур с многослойной периодичностью в системах, где основные взаимодействия короткодействующие, на протяжении многих лет вызывают повышенный интерес. Более того, для образования ряда экспериментально наблюдаемых температурных последовательностей фаз взаимодействие должно менять знак при изменении расстояния, возникать конкуренция между взаимодействием ближайших слоёв и более дальнедействующим (через слой) взаимодействием. Два типа взаимодействий между слоями должны быть приняты во внимание: прямые микроскопические взаимодействия и не прямые, в том числе дальнедействующие. Именно не прямые взаимодействия вносят существенный вклад в формирование многообразия многослойных структур. Вначале рассмотрим прямые взаимодействия.

Чепич и Жекш [116] рассмотрели два типа взаимодействий между смектическими слоями: дипольное и квадрупольное. В случае дипольного взаимодействия рассматривались смектические слои с поляризацией в плоскости смектического слоя. Известно, что взаимодействие между двумерными слоями, связанное с поляризацией, отсутствует, если нет корреляции расположения молекул в различных слоях. В предложенной модели корреляции возникают из-за возможности проникновения концов молекул в соседние слои. В этом случае взаимодействие между слоями ненулевое. Оно может приводить как к синклинной, так и к антиклинной ориентации молекул в соседних слоях в зависимости от расстояния в плоскости слоя, на котором молекулы могут проникать в соседние слои. Поскольку к тому же помимо дипольного взаимодействия существует короткодействующее стерическое и Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, авторы делают вывод, что ориентация в соседних слоях может быть различной. Корреляции расположения молекул распространяются также на слои, разделенные одним молекулярным слоем. Взаимодействие между этими слоями способствует антиклинной ориентации молекул, т. е. является фрустрационным. Чепич и Жекш [116] рассмотрели также квадрупольное взаимодействие между слоями в случае наличия квадрупольного момента, связанного с распределением заряда в молекуле в направлении, перпендикулярно дипольному моменту. Как и в случае поляризации, усреднение взаимодействия между молекулами приводит к отсутствию взаимодействия квадрупольного типа между слоями, если от-

существует корреляция в расположении молекул. Если корреляции существуют, а сами молекулы достаточно анизотропны ($b/d < 0.284$, где b и d соответственно радиус молекулы и толщина слоя), взаимодействие между слоями способствует перпендикулярной ориентации плоскостей наклона молекул. Сделан вывод, что электростатическое взаимодействие может быть причиной формирования различных полярных фаз жидких кристаллов.

Биквадратное по ξ взаимодействие стабилизирует параллельную или антипараллельную ориентацию $\mathbf{c}$ -директора в смектических слоях. Это взаимодействие, как и другие взаимодействия соседних слоёв, может быть стерическим и Ван-дер-Ваальсовым [7, 117]. Различные взаимодействия могут быть ответственны за образование антиклинной структуры. Стерическое взаимодействие может приводить к антиклинному упорядочению соседних слоёв [118]. Таканиши с соавторами [83] и Миячи с соавторами [119] указали на вклад компонент дипольного момента, перпендикулярного и параллельного плоскости смектических слоёв в антиклинное упорядочение.

Количество веществ с синклинной ориентацией молекул существенно превышает число веществ, образующих антиклинную структуру. Для объяснения этого различия Глазер и Кларк [120] предложили «зубчатую» («sawtooth») модель смектических фаз. При синклинной ориентации молекул, наклоненных в плоскости слоя, концы молекул в соседних слоях зацепляются друг за друга и могут проникать в соседние слои. Это приводит к эффективному заполнению пространства молекулами. Межслоевой коэффициент диффузии в SmC^* фазе на 2 порядка больше, чем в антиклинной SmC_A^* [121]. При антиклинной ориентации проникновение концов молекул в соседние слои менее эффективно. При условии постоянства объема это может приводить к замораживанию слоевых флуктуаций и к увеличению плотности молекулярных слоёв. Энтропия антиклинного состояния будет ниже чем синклинного. Синклинное упорядочение молекул оказывается более предпочтительным. Образование антиклинной структуры может происходить из-за специальной формы молекул.

Бруинсма и Прост [122] рассмотрели вклад в межслоевое взаимодействие, возникающий из-за тепловых флуктуаций. Флуктуации вызывают появление заряженных областей, приводящих к взаимодействию между слоями полярного смектика. Ван-дер-Ваальсовы силы на малых расстояниях больше сил, возникающих из-за флуктуаций. Однако они спадают с расстоянием более быстро и на больших расстояниях силы, возникающие из-за флуктуаций, могут превосходить Ван-дер-Ваальсовы. Взаимодействие,

связанное с флуктуациями, может быть фрустрационным и являться причиной образования многообразия полярных фаз.

Непрямые дальнodelствующиe структурные взаимодействия слоёв осуществляются через поляризационные степени свободы. Известным примером конкуренции прямого и непрямого взаимодействия является взаимодействие в сверхпроводниках электронных пар с противоположным направлением спина, когда не прямое взаимодействие через фононы превалирует над прямым электростатическим взаимодействием электронов [123].

Далее мы рассмотрим модель полярных фаз, известную как двуслойная «кlock-модель». Теоретическое описание многослойных субфаз требует существования между слоями дальнodelствующих взаимодействий. Более того, накладываются существенные ограничения на вид дальнodelствующих взаимодействий. Взаимодействие через один молекулярный слой фрустрационное. Для получения структур, наблюдающихся в экспериментах, взаимодействие должно изменять знак при переходе к следующему слою (взаимодействие через два молекулярных слоя). Существенное продвижение в решении этих вопросов было сделано Чепич и Жекшем [117]. Было показано, что в полярных смектиках близкodelствующие взаимодействия между соседними слоями (Ван-дер-Ваальсово, пьезоэлектричество и др.), электростатическое взаимодействие через один слой приводят к эффективному дальнodelствующему не прямому взаимодействию через один, два и три молекулярных слоя. Непрямое взаимодействие зависит от ориентации *c*-директора и таким образом может приводить к образованию многослойных структур с различной ориентацией молекул вдоль нормали к смектическим слоям.

Для описания полярных структур Чепич и Жекш использовали дискретную модель фазовых переходов с двумя параметрами порядка [117]: структурный параметр порядка — вектор ξ_j , который характеризует наклон молекул в слоях и ориентацию плоскости наклона молекул, и полярный параметр порядка η_j . Поляризация слоя $P_j = P_0 \eta_j$. Свободная энергия зависит от обоих параметров порядка [117]:

$$G = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2} a (T - T_0) \xi_j^2 + \frac{1}{4} b \xi_j^4 + \frac{1}{2} a_1 (\xi_j \cdot \xi_{j+1}) + \frac{1}{2} f_1 (\xi_j \times \xi_{j+1})_z + \frac{1}{2} c_0 \eta_j^2 + \frac{1}{2} c_1 (\eta_j \cdot \eta_{j+1}) + \frac{1}{8} c_2 (\eta_j \cdot \eta_{j+2}) + c_p (\eta_j \times \xi_j)_z + \frac{1}{2} \mu (\xi_{j+1} - \xi_{j-1}) \cdot \eta_j \right]. \quad (1.8)$$

Первые два члена (квадратичный и четвертой степени по структурному параметру порядка) в рамках теории Ландау фазовых переходов описывают переход между *SmC*

и SmA структурами в изолированном смектическом слое. неполярное взаимодействие между слоями представлено третьим и четвёртым членами свободной энергии. Природа межслоевых взаимодействий рассматривалась в ряде работ [7, 117, 124]. Стерическое межслоевое взаимодействие связано с проникновением концов молекул в соседние слои [124]. При охлаждении это проникновение уменьшается и соответственно вклад стерического взаимодействия в межслоевое взаимодействие также уменьшается. Это может привести при изменении температуры к переходу от синклинной ориентации молекул к антиклинной. Электростатическое взаимодействие слоев отлично от нуля, когда существуют корреляции ориентаций молекул в смектических слоях. Эти корреляции убывают экспоненциально, поэтому взаимодействия существенны только для нескольких ближайших слоёв. Последние два члена в свободной энергии (пьезоэлектрический и флексоэлектрический) зависят от структурного и полярного параметров порядка. Благодаря этому минимизация энергии по η даёт связь между полярным и структурным параметрами порядка. Подстановка η в (1.8) позволяет выразить свободную энергию только через структурный параметр порядка. Часть свободной энергии, связанная с межслоевыми взаимодействиями, имеет вид [117]:

$$G_{int} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\sum_{k=1}^4 \tilde{a}_k (\boldsymbol{\xi}_j \cdot \boldsymbol{\xi}_{j+k}) + \sum_{k=1}^3 \tilde{f}_k (\boldsymbol{\xi}_j \times \boldsymbol{\xi}_{j+k}) \right). \quad (1.9)$$

Были получены коэффициенты $\tilde{a}_k$ вплоть до межслоевых взаимодействий через три молекулярных слоя и $\tilde{f}_k$ вплоть до взаимодействий через два молекулярных слоя. Хиральный параметр $\tilde{f}_1$ имеет вклад от собственно хирального взаимодействия и от пьезоэлектрического и флексоэлектрического взаимодействия. Коэффициент при взаимодействии через два молекулярных слоя $\tilde{a}_3$ оказался отрицателен. Взаимодействие через слой возникает из-за пьезоэлектрического, флексоэлектрического и электростатического взаимодействия. При большом флексоэлектрическом взаимодействии $|\mu| > \frac{c_1}{c_0} |c_p|$ коэффициент $\tilde{a}_2$ положителен. Именно такие взаимодействия приводят к образованию субфаз и наблюдающихся их температурных последовательностей.

Развитие клок-модели привело к созданию модели с анизотропной локальной структурой (distorted clock model). В этой модели используется также биквадратное взаимодействие. Оно приводит к трансформации структур и образованию ряда новых структур [124, 125].

Осипов и Горкунов [126] рассмотрели возможные типы полярных структур с периодом от трёх до шести слоёв, основываясь на симметрии свободной энергии. При таком рассмотрении могут быть получены различные структуры вне зависимости от конкретной модели, используемой в расчетах. Было показано, что существует единственная трёхслойная структура, в которой два угла между направлениями $\mathbf{c}$ -директора в соседних смектических слоях равны. Эта структура ($\text{Sm}C_{d3}^*$ фаза) наблюдается в экспериментах. Две структуры (антисегнетоэлектрик и сегнетоэлектрик) получены для четырёхслойной элементарной ячейки. Антисегнетоэлектрическое упорядочение соответствует экспериментально наблюдаемой четырехслойной структуре ($\text{Sm}C_{d4}^*$ фаза). Также две структуры имеются в случае пятислойного периодического упорядочения. Показана возможность существования трех шестислойных структур, одна из которых была ранее получена в численных расчетах [127] и впоследствии наблюдалась в эксперименте [82].

Марсеру [128] провёл расчёты полярных смектических структур в рамках модели, учитывающей наличие макроскопической поляризации. Свободная энергия записана в квазиконтинуальной форме в виде разложения по степеням тензорного ориентационного параметра порядка s_{ij} . Неоднородность φ учитывается включением в энергию слагаемых, пропорциональных ∇s_{ij} . Связь поляризации с параметром порядка посредством флексоэлектрического слагаемого позволяет выразить поляризацию через значение s_{ij} , усреднённое в локальной области порядка 10 молекулярных слоёв. Модель описывает переход из $\text{Sm}A$ в $\text{Sm}C^*$ фазу или в $\text{Sm}C_\alpha^*$ (при малом шаге спирали). Увеличение квадрупольного межслоевого взаимодействия при уменьшении температуры может приводить к образованию соразмерных структур. Образуется соразмерная структура, размер элементарной ячейки которой близок к периоду $\text{Sm}C_\alpha^*$ фазы. Теория также позволяет описать экспериментально наблюдаемое изменение знака закрутки спирали в $\text{Sm}C_{d4}^*$ фазе. Однако модель не позволяет получить большинство экспериментально наблюдаемых температурных последовательностей фаз.

В работе [129] и серии последующих статей [130, 131] развит молекулярно-статистический подход к описанию полярных фаз. Ключевую роль в образовании структур играет (дискретный) флексоэлектрический эффект. Предполагается постоянство угла наклона молекул от слоя к слою. Энергия зависит от структурного параметра порядка и поляризации, в выражение для энергии входят прямые взаимодействия между соседними слоями. При минимизации энергии по отношению к поляризации возникает эффективное дальнodelствующее взаимодействие между слоями. В соразмерной

структуре с периодом r слоёв эффективные взаимодействия присутствуют между всеми слоями в элементарной ячейке, при этом энергия взаимодействия между слоями i и j спадает с расстоянием как $g^{|i-j|}$, где $g < 1$ параметр, характеризующий дипольное взаимодействие соседних слоёв [129]. Подход, использованный в [129–131], даёт возможность рассчитать структуру фаз с соизмеримой периодичностью. Период структуры изменяется немонотонно при движении от SmC^* к SmC_A^* фазе. Наиболее широкий диапазон у структур с периодом 3 и 4 слоя, которые являются аналогами фаз SmC_{FI1}^* и SmC_{FI2}^* . Предсказано также образование фаз с периодом 5, 7, 8 и 9 слоёв.

В первой работе [129] считалось, что слоевая поляризация смектика лежит в плоскости молекулярного слоя. В дальнейшем был учтён «перпендикулярный» флексоэлектрический эффект, приводящий к появлению компоненты поляризации, перпендикулярной плоскости слоя [130]. Принимаются во внимание поперечные дипольные моменты молекул, связанные с «хвостами» молекул и квадрупольные моменты в центральной части молекул. Учитываются дисперсионные и электростатические взаимодействия молекул (взаимодействие возникает из-за скоррелированного расположения молекул). Зависящей от температуры величиной в модели [129, 130] является угол наклона молекул. В рамках модели [130], если молекулярный квадрупольный момент мал, в хиральном веществе возникают только одноосные фазы (SmC^* , SmC_A^* , SmC_α^*). Для нехирального вещества (рацемической смеси) образуются SmC , SmC_A и нехиральная короткошаговая структура, в которой оба направления поворота молекул от слоя к слою имеют одинаковую энергию [130]. Эта структура сопоставляется с фазой де Ври [132]. При большой величине квадрупольного момента молекул между SmC^* и SmC_A^* возникает последовательность соразмерных фаз. Наиболее широкий диапазон у фазы с периодом 3 слоя, структуры с другими периодами стабильны в узком интервале температур. Учёт вертикальной поляризации приводит к уменьшению области стабильности фазы с периодом 4 слоя, а в ряде случаев к ее исчезновению.

В первых расчётах структура с периодом 6 слоёв не образовывалась [129]. В дальнейшем в расчётах между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами получена сегнетиэлектрическая структура с 6-слойным периодом [131]. Структура является частью последовательности соразмерных фаз, образованных синклинными и антиклинными кластерами в различных пропорциях. Экспериментально обнаруженная структура с периодом 6 слоёв, согласно Вангу с соавторами [82], имеет антисегнетоэлектрическое упорядочение. Указание на образование 6-слойной структуры сегнети-

электрического типа между фазами SmC^* и SmC_A^* было недавно получено в эксперименте [133].

Образование тех или иных многослойных структур зависит не только от типа и величины межслоевых взаимодействий, но и от того, изменяется ли в элементарной ячейке только фаза или и фаза и модуль параметра порядка. Подробно влияние изменения модуля параметра порядка на образование многослойных структур и их температурную последовательность будет рассмотрено в дальнейшем.

1.2.6. Раскрутка спирали хиральных жидкокристаллических фаз

Расчёт поведения смектической C^* фазы в электрическом поле в работе [2] проводился при постоянном модуле параметра порядка. В последующих работах были рассчитаны фазовые диаграммы температура–электрическое поле [134, 135]. В этих работах в низкотемпературной части фазовой диаграммы температура–электрическое поле фазовый переход в электрическом поле является переходом второго рода, при котором модуль параметра порядка изменяется непрерывно, волновой вектор спирали стремится к нулю. При высокой температуре в области малых полей ситуация более сложная. Для этой области было предложено несколько типов фазовых диаграмм [134, 135]. Вблизи перехода SmC^*-SmA в электрическом поле при повышении температуры модуль параметра порядка остаётся конечным (электроклинный эффект), так же, как и шаг спирали. Между высокотемпературной и низкотемпературной областями может располагаться область с фазовым переходом первого рода, оканчивающаяся при высокой температуре трикритической точкой, а при низкой температуре мультикритической точкой. Для описания экспериментальных результатов для веществ, в которых при изменении электрического поля наблюдается возвратное поведение, модель Пикина-Инденбома [136] с ограниченным числом членов в свободной энергии была расширена введением ряда новых слагаемых [134]. Это позволило, в частности, описать немонотонную температурную зависимость шага спирали и возвратное поведение. Основываясь на экспериментальных данных [134], была предложена фазовая диаграмма, в которой на линии фазовых переходов второго рода находится точка пересечения с линией фазовых переходов первого рода.

Емельяненко [137, 138] теоретически исследовал влияние индуцированной поляризации на поведение сегнетоэлектрической, антисегнетоэлектрических и сегнетиэлектрических фаз в электрическом поле. Рассчитаны фазовые диаграммы температура — электрическое поле. Показано, что в электрическом поле в SmC^* может существо-

вать два перехода. Первый связан с раскруткой спирали, второй — с образованием бидоменной структуры. Индуцированная электрическим полем поляризация бидоменной структуры SmC^* направлена в плоскости наклона молекул. При увеличении электрического поля плоскость наклона молекул становится не перпендикулярна электрическому полю, а ориентируется в одном из двух эквивалентных направлений. Средняя ориентация плоскостей наклона молекул в бидоменной структуре остается перпендикулярной электрическому полю. В SmC_A^* и в полярных двуосных субфазах плоскости наклона молекул из-за индуцированной поляризации стремятся ориентироваться перпендикулярно полю. Эффекты, связанные с индуцированной поляризацией, увеличивают пороговое поле раскрутки спирали в SmC^* и уменьшают его в субфазах, т. к. индуцированная поляризация в этом случае стремится ориентировать молекулы так же, как спонтанная. Пороговое поле перехода в бидоменную структуру SmC^* может быть меньше поля раскрутки спирали. В проведенных расчётах при большой величине поля индуцированная поляризация могла становиться сравнима с величиной спонтанной поляризации. Это говорит о том, что индуцированная поляризация в расчётах играла существенную роль как в раскрутке спирали, так и в ориентации структур.

1.2.7. Трансформация структуры полярных фаз в электрическом поле

Конечная толщина ячеек может привести к существенному изменению картины раскрутки спирали в электрическом поле. В работе [139] теоретически исследована раскрутка сегнетоэлектрической спирали в электрическом поле в ячейках с жёсткими граничными условиями для ориентации молекул на поверхности. В расчётах использовалась свободная энергия с членами Ландау, энергией Франка, хиральным взаимодействием. Электрическое поле перпендикулярно поверхности с жесткими граничными условиями и перпендикулярно оси спирали в объёмной части образца. Численные расчёты проведены для различных значений хиральности и толщины ячейки. Конкуренция объёмной энергии, которая способствует образованию хиральной структуры, с поверхностными эффектами и электрическим полем, способствующими однородной ориентации, приводит к сложной зависимости ориентации молекул от толщины ячейки, расстояния до поверхности, величины электрического поля. В тонких ячейках раскрутка спирали из-за поверхностной ориентации происходит уже без электрического поля. Критическая толщина оказывается примерно порядка периода геликоидальной структуры. В толстых ячейках, в которых без электрического поля спираль раскручена только вблизи поверхности, рассчитана конфигурация директора при различных расстояниях от поверхности.

Проведен расчёт поляризации образца в зависимости от величины электрического поля для различных толщин ячеек. Результаты расчётов качественно согласуются с экспериментальными данными, приведенными в работе, и позволяют описать экспериментально наблюдаемые особенности зависимости поляризации от толщины ячеек и электрического поля.

Кларк и Лагервал в классической работе [140] экспериментально исследовали переключение сегнетоэлектрического SmC^* жидкого кристалла в поверхностно-стабилизированной структуре. Ориентация смектических плоскостей была перпендикулярна поверхности ячеек. Толщина ячеек от 0.5 до 3 микрон меньше шага спирали, так что спиральная структура была раскручена из-за ориентации молекул параллельно поверхности. Приложение электрического поля противоположной полярности приводило к переориентации поляризации на 180° и переориентации молекул между углами $+\theta_0$ и $-\theta_0$ от нормали к смектическим слоям. Переключение характеризовалось временами порядка 1 микросекунды, что привлекло к работе большое внимание из-за возможности реализации на жидких кристаллах электрооптических эффектов с малыми временами переключения.

Рой и Мадхусудана [141] теоретически исследовали поведение субфаз в электрическом поле. Использовалась энергия с членами Ландау, межслоевыми взаимодействиями второго и четвертого порядка по ξ и фрустрационным взаимодействием. Параметром порядка служил вектор ξ_i , который пропорционален слоевой поляризации $P_i = c\xi_i$. Рассчитана величина так называемого кажущегося угла наклона θ_{app} в зависимости от величины поля. Для сегнетиэлектрической фазы получено ступенчатое изменение θ_{app} . Поведение θ_{app} для сегнетиэлектрической фазы авторы интерпретируют как образование индуцированной полем фазы, которая является компромиссной структурой, возникающей из-за конкуренции взаимодействия поляризации с полем и фрустрационного взаимодействия.

При исследовании трансформации полярных структур в электрическом поле следует помнить, что электрическое поле может переориентировать смектические слои, что приводит к трансформации оптических характеристик и рентгеновской дифракции [142]. После натирания в одном направлении поверхности кювет и охлаждения из SmA в SmC^* фазу может образовываться так называемая шевронная структура с двумя дифракционными пиками, соответствующими межплоскостному расстоянию при сканировании в плоскости xz (yz плоскость образца, y направление натирания). Сканирова-

ние в плоскости yz даёт один дифракционный пик. Приложение электрического поля приводит к переориентации: одинарный пик расщепляется на два. Угол разориентации близок к углу наклона молекул. В исследовании переходов в электрическом поле следует учитывать эффекты, связанные с возможным изменением ориентации смектических слоёв.

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния [143] с использованием синхротронного излучения с высоким пространственным (несколько микрон) и временным (несколько десятков микросекунд) разрешением показали, что переход от первоначальной шевронной структуры (вертикальной в использованной геометрии) к конечной после приложения поля (горизонтальной) может происходить в две стадии. В промежуточном состоянии образуется перемежающаяся вертикальная и горизонтальная шевронная структура. Времена переориентации для ячеек толщиной 5–8 микрон составляют величину 0.1–0.4 мс.

Переход между полярными фазами, индуцированный электрическим полем, может происходить путём распространения солитона. Это, в частности, происходит при переходе от антиклинной (SmC_A^*) к синклинной (SmC^*) ориентации молекул [144]. Переход детектировался по изменению интенсивности света, прошедшего через поляризатор-образец-анализатор. Скорость распространения солитонной волны растёт нелинейно с увеличением приведенного электрического поля $E_r = (E - E_{th})/E$, где E_{th} — поле равновесного перехода. Динамика распространения солитонной волны представляет интерес для приложений, т. к. она может определять время переключения электрооптических устройств.

Тейлор с соавторами [145, 146] рассчитали поведение антиклинной структуры антисегнетоэлектрика в электрическом поле и переход в планарную структуру. В первых расчётах в энергию входили упругие слагаемые, взаимодействие молекул в соседних слоях, стабилизирующее антиклинную структуру, хиральное взаимодействие. Учитывалось взаимодействие поля со слоевой поляризацией и диэлектрическое слагаемое. Расчёт проведён для ячеек с планарными граничными условиями для различной силы поверхностного сцепления и толщины ячейки. Переход в синклинное состояние происходит в два этапа. Вначале при первом пороговом поле происходит переход Фредерикса, затем переход в сегнетоэлектрическую структуру. Пороговое поле перехода Фредерикса обратно пропорционально толщине ячейки. В первой работе [145] указано, что переход в синклинное состояние происходит путём распространения солитонной волны.

В работе [146] для стабилизированного поверхностью ячейки антисегнетоэлектрика (в отсутствие закрутки) рассматривались два механизма перехода от антиклинной к сегнетоэлектрической структуре с коллективным поворотом молекул в слоях. В первом механизме ориентация молекул в слоях, в которых поляризация направлена против поля, поворачивается, а в соседних слоях (где поляризация направлена вдоль поля) остаётся неизменной. Во втором механизме поворот молекул в слоях с поляризацией, антипараллельной полю, сопровождается небольшим поворотом молекул в соседних слоях. Такое коллективное поведение молекул является энергетически более выгодным.

В дальнейшем были проведены расчёты поведения антиклинной структуры без закрутки в электрическом поле [147]. В энергию добавлен член, соответствующий энергетическому барьеру между синклинной и антиклинной ориентацией. Тип перехода в сегнетоэлектрическую структуру зависит от относительной величины барьерного члена и взаимодействия соседних слоёв. При малой относительной величине барьера происходит переход второго рода, при большой величине барьера — переход первого рода. Указано, что непрерывный переход в синклинное состояние, полученный в расчётах при малой величине барьера, может соответствовать экспериментальным результатам, полученным для т. н. беспорогового антисегнетоэлектричества [148]. Для образцов толще нескольких микрон поле перехода в синклинную структуру не зависит от толщины ячейки и энергии сцепления на поверхности.

1.3. Тонкие смектические плёнки

Изучение тонких свободно подвешенных смектических плёнок составляет существенную часть исследований смектических жидких кристаллов. Плёнки высокого качества могут быть приготовлены толщиной от двух до тысяч молекулярных слоёв. Смектические слои параллельны поверхности плёнки, они образованы целым числом смектических слоёв. Интенсивные исследования свободно подвешенных плёнок проводятся уже в течение многих лет. Сочетание эффектов, связанных с конечной толщиной, поверхностью, различными слоевыми и межслоевыми упорядочениями, фазовыми переходами, приводит к многообразию интересных структур и явлений, наблюдаемых в смектических плёнках. Благодаря этому интерес к смектическим плёнкам не ослабевает, а круг исследований расширяется.

В структурах с пониженной размерностью, какими являются смектические жидкие кристаллы, тепловые флуктуации разрушают дальний порядок (нестабильность Ландау-Пайерлса [149, 150]). Среднеквадратическое смещение положения слоёв логарифмически зависит от размера системы.

рифмически расходится с размером образца L

$$\langle u^2(r) \rangle = \frac{kT}{8\pi\sqrt{KB}} \ln\left(\frac{L}{d}\right), \quad (1.10)$$

где d — толщина слоя, K и B — константы упругости [1, 5]. Корреляционная функция, характеризующая периодическое упорядочение смектических слоёв, спадает алгебраически с расстоянием $z^{-\eta}$, $\eta > 0$ [5]. Однако смектические плёнки реальных размеров могут существовать. Это позволяет использовать свободно подвешенные плёнки для определения структуры и физических характеристик образцов, которые можно считать объёмными. Именно с использованием свободно подвешенных плёнок была определена структура субфаз, измерена двумерная упругость и другие характеристики полярных смектиков. Открытие нового типа смектических жидких кристаллов привело к многочисленным исследованиям этих структур с использованием тонких свободно подвешенных плёнок. Это можно проследить на примере сегнетоэлектрических жидких кристаллов, гексатиков, полярных субфаз и так далее. Увеличивается также число исследований, имеющих фундаментальный общезначимый интерес. Свободно подвешенные плёнки являются идеальными модельными системами при исследовании поверхностных явлений, фазовых переходов в ограниченной геометрии, конкуренции поверхностных и объёмных эффектов, трансформации от трехмерного к двумерному поведению.

Ниже будет дан обзор исследований свободно подвешенных плёнок, выполненных перед началом работы над диссертацией и частично во время её проведения, которые близки к теме диссертационной работы.

1.3.1. Стабильность свободно подвешенных плёнок

Смектические плёнки толщиной несколько молекулярных слоёв могут существовать не разрушаясь в течение многих дней. Стабильность плёнок связана с их слоевым упорядочением, сравнительно большой подвижностью молекул, позволяющей изменяться форме плёнок, подстраиваясь под внешние воздействия (механические, электрические и другие). В отличие от плёнок в изотропной или нематической фазах, толщина которых может изменяться непрерывно, изменение толщины смектической плёнки может происходить только на дискретное число молекулярных слоёв. Создание дефекта с меньшей толщиной, из которого могла бы образоваться более тонкая плёнка, требует затраты значительной энергии. Таким дефектом может быть участок меньшей толщины радиуса R , граница которого представляет собой краевую дислокацию [151]. Энергия

E_C , связанная с образованием дефекта меньшей толщины, для тонких плёнок намного больше kT в области температур существования смектической фазы в объёмном образце [151], что объясняет их устойчивость к разрушению.

Ситуация кардинально изменяется при высокой температуре, когда E_C становится достаточно малой. Малость E_C и поверхностные явления приводят к необычному поведению тонких свободно подвешенных плёнок вблизи температуры плавления. Рассмотрим вначале поверхностные явления в смектических плёнках. В твёрдом теле при высокой температуре поверхность разупорядочивается, что приводит к плавлению поверхностных слоёв ниже температуры плавления в объёме кристалла. Начавшееся на поверхности плавление при повышении температуры распространяется вглубь образца. В жидких кристаллах флуктуации определяют многие физические свойства, в особенности вблизи температур фазовых переходов. Вблизи поверхности жидкий кристалл-воздух поверхностное натяжение уменьшает (замораживает) флуктуации, что приводит к увеличению параметра порядка у поверхности и к образованию смектического упорядочения выше температуры объёмного фазового перехода. Детальные рентгеновские исследования смектического упорядочения выше перехода изотропная жидкость (I) – смектик A в веществе 12CB были проведены Оско с соавторами [152]. При приближении к температуре перехода I –SmA наблюдалось последовательное образование смектических слоёв у поверхности (5 дискретных ступенчатых переходов, в 12CB смектический слой образован двумя молекулярными слоями). Дальнейшее охлаждение приводило к переходу первого рода всего образца в SmA фазу. Такое поведение на языке смачивания означает частичное смачивание изотропной фазой смектической плёнки. При фазовом переходе второго рода и полном смачивании количество упорядоченных слоёв расходится при температуре объёмного фазового перехода. Образование смектического упорядочения также наблюдалось у плоской поверхности раздела твёрдое тело – жидкий кристалл [153] и в цилиндрических порах [154]. В жидком кристалле 8CB корреляционная длина смектического упорядочения $\xi = \xi_0[(T - T_{NA})/T_{NA}]^{-\nu}$ у поверхности расходится вблизи перехода SmA–N с критической экспонентой $\nu \approx 0.67$ [155]. Проведённые исследования показали, что свободная поверхность и поверхность, обработанная ориентантами, приводят к образованию смектического упорядочения выше температуры объёмного фазового перехода в смектическую структуру, количество смектических слоёв увеличивается при приближении к температуре объёмного фазового перехода.

Физика свободно подвешенных плёнок необычайно богата яркими и интересны-

ми с научной точки зрения эффектами. Мы остановимся более подробно на одном из наиболее интересных, связанных с плавлением смектика. Изменение с температурой корреляционной длины смектического упорядочения вызывает кардинальную трансформацию фазового перехода. Плавление смектического жидкого кристалла в тонких плёнках заменяется серией переходов, в которых толщина плёнки послойно уменьшается при увеличении температуры. Эффект утоньшения, обнаруженный Стоебе, Мач и Хуангом [156] интенсивно исследовался экспериментально [157–164] и теоретически [165–179]. В первых экспериментах при высокой температуре измерялось оптическое отражение от плёнок I и их теплоёмкость c_p . Эти характеристики непосредственно связаны с толщиной плёнки и позволяют однозначно судить об её изменении (для тонких плёнок $I \sim N^2$, теплоёмкость $c_p \sim N$). Плёнки оставались стабильными при $\Delta T \sim 1^\circ\text{C}$ выше температуры плавления в объёмном образце. При дальнейшем нагреве (рис. 1.9) наблюдалась серия скачков в отражении и теплоёмкости, разделённых областями с примерно постоянными величинами I и c_p . Для плёнок с $N < 10$ скачки соответствовали уменьшению толщины на один смектический слой. При больших толщинах наблюдалось изменение толщины и на несколько смектических слоёв. Наблюдаемые эффекты моноотропны, при уменьшении температуры толщина плёнки оставалась неизменной. Двухслойная плёнка разрушалась при температуре примерно на 30°C выше температуры плавления смектических слоёв в объёмном образце. Плёнки с чётным числом слоёв утоньшались также на один слой, несмотря на то, что два центральных слоя плёнки находятся с одинаковых условиях. Температуры переходов воспроизводились и толщину плёнки можно было описать степенной зависимостью $h(t) = l_0 t^{-\nu}$, $t = (T_C - T_0)/T_0$, T_C — температуры утоньшения (наибольшая температура, при которой существует плёнка толщины $h(t)$).

Уже в первой работе было дано качественное объяснение наблюдаемого явления. Поверхностное упорядочение сохраняет смектический порядок выше температуры объёмного фазового перехода. При нагреве глубина проникновения смектического упорядочения (порядка объёмной корреляционной длины ξ) уменьшается и смектические слои начинают плавиться в глубине плёнки на расстояниях, больших ξ от поверхности. Изотропная жидкость выдавливается из середины плёнки в мениск. Толщина плёнки уменьшается и смектическое упорядочение охватывает всю плёнку. При дальнейшем нагреве происходит уменьшение ξ , что приводит к следующему переходу утоньшения. После проведения первых экспериментов считалось, что переходы утоньшения могут регулярно происходить только при объёмном фазовом переходе $\text{SmA}-I$ и только в ограниченном

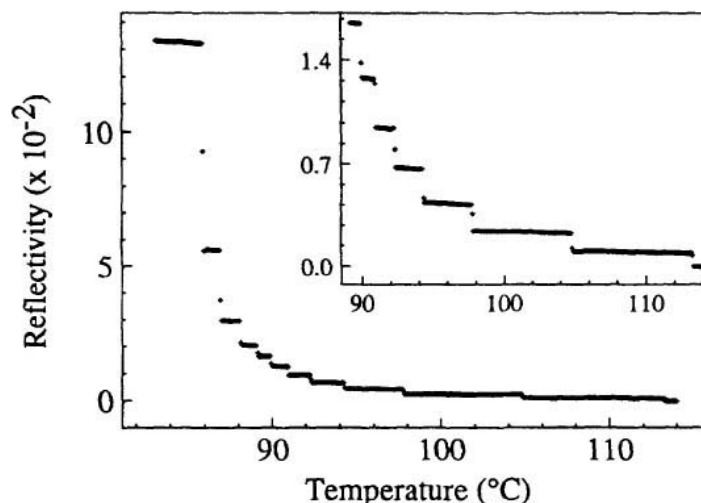


Рис. 1.9. Интенсивность отражения света от свободно подвешенной плёнки выше температуры объёмного фазового перехода SmA –ИЖ. Ступенчатое изменение интенсивности связано с переходами утоньшения. Первоначальная плёнка в 25 молекулярных слоёв при нагреве утоньшается до 2 слоёв через серию переходов утоньшения. Температура объёмного перехода SmA –ИЖ в исследованном веществе (H10F5MOPP) 85°C . На вставке показан участок графика при $T > 90^\circ\text{C}$ в большем масштабе. Из работы [156].

числе веществ. Регулярные переходы более просто наблюдались в веществах, в которых алкильные концы молекул были фторированы [157]. В этих же веществах было обнаружено необычное поведение коэффициента теплового расширения. Интенсивность оптического отражения и соответственно толщина плёнки уменьшается при нагревании при одном и том же числе смектических слоёв. Такое поведение объясняется тем, что толщина смектического слоя больше длины молекулы. Центры масс ближайших молекул расположены выше и ниже центра масс смектического слоя. Движение сдвинутых друг относительно друга центральных частей молекул может быть ответственно за аномальное поведение коэффициента теплового расширения. Ещё более интересный эффект наблюдался в тонких плёнках при переходах утоньшения [157]. Толщина слоёв скачкообразно увеличивается при утоньшении. Сравнение результатов для плёнок толщиной два и три молекулярных слоя показывает, что средний слой в трехслойной плёнке имеет меньшую толщину вблизи перехода утоньшения. Сдавливание центральных слоёв плёнки, а возможно и частичное выдавливание из плёнки вещества является предшественником перехода утоньшения.

В последующих работах [159, 163, 180] было продемонстрировано, что переходы утоньшения — это универсальное явление для смектиков. Оно наблюдается в большом

числе веществ, в том числе при объёмных фазовых переходах с образованием нематической, холестерической фаз. Температурный ход описывается степенной зависимостью с показателем ν в интервале 0.52–0.82 для различных веществ [159, 160, 170]. Измерение рентгеновского отражения в свободно подвешенных плёнках было проведено для вещества с фазовым переходом $\text{SmA}-N$, при котором упругая константа сжимаемости B стремится к нулю [163]. Полученная величина экспоненты $\nu = 0.67$ в степенной зависимости, описывающей утоньшение, связывается с температурной зависимостью продольной корреляционной длины $\xi_{\parallel}$ межплоскостного упорядочения. Из измерений следует, что амплитуда флуктуаций вблизи поверхности практически не изменяется (примерно $3.5\text{\AA}$), в то время как во внутренних слоях плёнки вблизи T_{NA} увеличивается в несколько раз (примерно $11.2\text{\AA}$ для плёнки с $N = 12$). Полученные результаты подтверждают модель, в которой именно внутренние слои удаляются из плёнки при переходах утоньшения. Утоньшение может происходить путём рождения в плёнке дислокационной петли с вектором Бюргерса, равным одному смектическому слою. Образование дислокационной петли и её разрастание до размеров всей плёнки действительно наблюдалось в экспериментах при переходах утоньшения [161, 162].

В области переходов утоньшения нетривиальным образом ведут себя физические свойства плёнок, связанные с их стабильностью, такие как поверхностное натяжение. Хуанг и соавторы [181, 182] провели измерения поверхностного натяжения τ плёнок в области температуры перехода в изотропную фазу в объёмном образце T_{AI} и выше этой температуры. Ниже T_{AI} зависимость τ от температуры слабая. Выше T_{AI} натяжение увеличивается линейно с температурой. Наклон зависимости $\tau(T)$ зависит от вещества и пропорционален толщине плёнки. При переходах утоньшения натяжение скачкообразно уменьшается. Аналогичное увеличение τ с температурой выше объёмного фазового перехода в фазу без слоевого упорядочения наблюдается в веществах, в которых не происходит регулярных переходов утоньшения. В работе [183] поверхностное натяжение свободно подвешенных плёнок различной толщины измерено в SmA фазе. В тонких плёнках (несколько молекулярных слоёв) натяжение увеличивается с толщиной плёнки. В более толстых плёнках ($N > 5$) увеличение натяжения практически отсутствует. При увеличении температуры в диапазоне SmA фазы натяжение несколько уменьшается, однако критического поведения в этой области температур не наблюдается. Уменьшение поверхностного натяжения в тонких плёнках объясняется авторами в соответствии с моделью Пикано [173].

Для описания переходов утоньшения использовалась микроскопическая модель, учитывающая парные межмолекулярные взаимодействия и стабилизирующее действие поверхности [167, 178, 179]. Межмолекулярное взаимодействие включает в себя как анизотропную часть, так и часть, зависящую от межмолекулярных расстояний. Конкретный вид взаимодействий отличался в расчётах, выполненных различными группами. В частности, использовался парный модельный потенциал МакМиллана [178]. Миранцев [178] первым использовал этот подход для описания переходов утоньшения. Были рассчитаны ориентационный и смектический параметр порядка ниже и выше температуры объёмного фазового перехода. При нагреве плёнки происходит переход из SmA в так называемую «квазисмектическую фазу» (QSmA), в которой оба параметра порядка зануляются в центре плёнки. Свободная энергия в QSmA фазе имеет два максимума вблизи границ плёнки, что приводит к возникновению сил, выдавливающих изотропную жидкость из центральной части плёнки и к её утоньшению. Согласно расчётам Мартинез-Ратон с соавторами [167], нагрев плёнки выше объёмного фазового перехода $\text{SmA}-I$ приводит к уменьшению модуляции плотности в центральной части плёнки. Для плёнки каждой толщины существует температура спинодали T_N , выше которой плёнка в N слоёв не может существовать даже в метастабильном состоянии. T_N увеличивается при уменьшении толщины плёнки. При температуре спинодали T_N происходит утоньшение плёнки или её разрушение. Переход утоньшения не является фазовым переходом, а представляет собой потерю стабильности плёнки.

Каннабаро и соавторы [170], используя модифицированную модель МакМиллана с эффективным потенциалом, содержащим члены, ответственные за поверхностное упорядочение, рассчитали температурную зависимость послойного утоньшения при различных параметрах модели. При сильном поверхностном упорядочении температурная зависимость утоньшения следует степенному закону. Величина экспоненты $\nu \approx 0.72 - 0.86$ находится в согласии с экспериментальными значениями. Авторы делают вывод, что в рамках теории среднего поля могут быть описаны переходы утоньшения в смектических жидких кристаллах. Эта же модель была использована для изучения влияния электрического поля на утоньшение [166]. Было показано, что электрическое поле может приводить к переходам утоньшения, описываемым степенной зависимостью от поля подобно той, что наблюдается при нагреве плёнки. Утоньшение может происходить в смектике с отрицательной диэлектрической анизотропией, когда электрическое поле, перпендикулярное плоскости плёнки, конкурирует с межмолекулярными взаимодействиями, при-

водящими к ориентации молекул внутри плёнки перпендикулярно слоям. Описанный эффект интересен с научной точки зрения, однако малореален для экспериментального наблюдения, поскольку может происходить в поле порядка 10^4 В/мм, что труднодостижимо для свободно подвешенных плёнок. Расчёты в рамках среднеполевой модели [171] показали, что поверхностное натяжение, приходящееся на одну молекулу, скачкообразно увеличивается при переходах утоньшения. Рассчитанная в рамках модифицированной модели МакМиллана температурная зависимость теплоёмкости плёнок [172] находится в согласии с экспериментальными данными [156].

Утоньшение смектической плёнки описано Городецким, Пикиной и Поднеком [175], Пикано, Освальдом и Кацем [173], Шалагином и Салливаном [165, 168, 174] с использованием феноменологической теории Ландау-де Жена [184]. Свободная энергия плёнки $F(L)$ — осциллирующая функция ее толщины L . Минимумам этой функции соответствуют равновесные толщины плёнки с различным количеством (целых) смектических слоёв. Осциллирующая зависимость F от L приводит к разбиению толщин L на области, где плёнка стабильна (сжимаемость положительная $d^2F/dL^2 > 0$) и области абсолютной неустойчивости плёнки (области запрещённых толщин) с отрицательной сжимаемостью ($d^2F/dL^2 < 0$). При приложении к плёнке сжимающей силы в областях стабильности возникает возвращающая упругая сила, которая уравнивает внешнее воздействие. Возвращающая сила $G_{Sm}^{(N)}$ также является осциллирующей функцией толщины (рис. 1.10). Области стабильности соответствуют участки толщин, в которых возвращающая сила увеличивается при увеличении деформации. Внешняя сила связана с внешним давлением Δp , возникающим из-за мениска плёнки. Модуль сжатия, как и параметр порядка, пространственно неоднороден по толщине плёнки, изменяется от слоя к слою. Упругая деформация неоднородна и максимальна в центре плёнки, где модуль сжатия минимален. Максимальная возвращающая сила пропорциональна модулю сжатия B в центре плёнки. Внешняя сила ограничивает область толщин плёнок, которые могут существовать при данной температуре. Критические значения $G_{Sm}^{(N)}$, когда сжимаемость меняет знак, уменьшаются при нагреве и увеличиваются при уменьшении толщины плёнки. Когда при нагреве плёнки сжимающая сила становится равной упругой силе в критической точке, восстановление равновесия между внешним воздействием и упругостью плёнки может произойти при утоньшении. Дальнейший нагрев приводит к уменьшению B в центре более тонкой плёнки, что вызывает следующий переход утоньшения. Утоньшение описывается простой зависимостью $L_N \approx A\xi$ [175],

где L_N — толщина плёнки перед утоньшением. В случае, если смектическая корреляционная длина — степенная функция $\xi = \xi_0 \tau^{-\nu}$, где $\tau = (T - T_{NA})/T_{NA}$, утоньшение также должно описываться степенной функцией. Конкретный механизм утоньшения обычно связывается с рождением дислокационной петли, энергия образования которой может быть маленькой вблизи критических точек. В этом случае переход утоньшения может происходить при несколько меньшей температуре, чем критическая температура, соответствующая абсолютной неустойчивости плёнки.

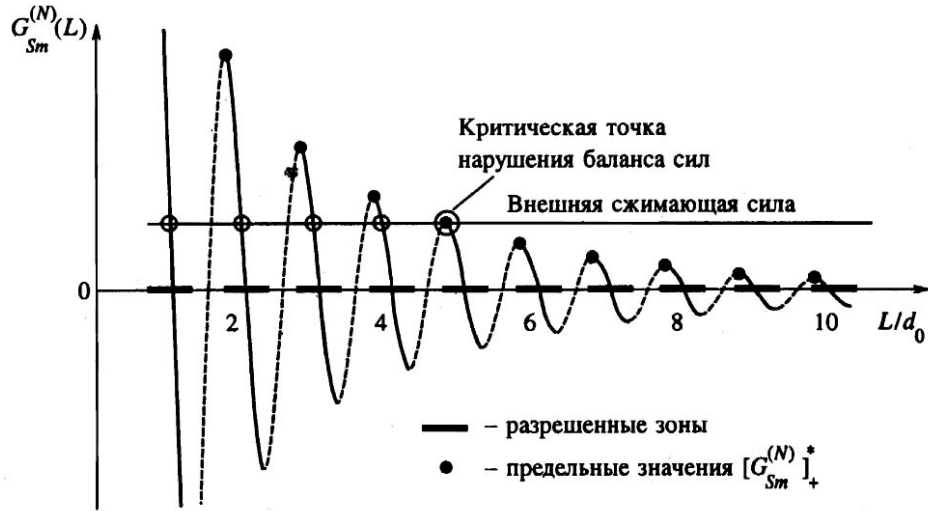


Рис. 1.10. Зависимость упругой силы $G_{Sm}^{(N)}$ от приведённой толщины плёнки L/d_0 , где d_0 — период смектического упорядочения в объёмном образце, рассчитанная в рамках теории Ландау-де Жена. Жирными отрезками показаны зоны разрешённых толщин. Штриховая линия соответствует термодинамически неустойчивым состояниям плёнок. Внешняя сжимающая сила определяет равновесные толщины плёнок (точки пересечения горизонтальной прямой и $G_{Sm}^{(N)}$). При нарушении баланса сил в критической точке стабилизация может происходить за счёт утоньшения. Из работы [175].

В работе [185] рассчитано взаимодействие Казимира поверхностей тонких свободно подвешенных SmA плёнок вблизи перехода SmA–N. Взаимодействие связано с перенормировкой спектра флуктуаций плёнки. В рамках модели среднего поля рассчитана температурная зависимость параметра порядка и профиль упругих констант K и B в плёнке. Вблизи перехода второго рода SmA–N взаимодействие особенно сильно зависит от профиля параметра порядка, что приводит к нетривиальной зависимости взаимодействия от толщины плёнки L . Вдали от перехода сила взаимодействия Казимира $\sim 1/L^2$, вблизи перехода сила $\sim 1/L^{3/2}$, что связано с расходимостью корреляционной длины.

1.3.2. Фазовые переходы в тонких плёнках

В предыдущем разделе рассматривались эффекты, связанные с влиянием поверхности на слоевое упорядочение плёнок. Поверхность и конечная толщина плёнок приводят также к трансформации фазовых переходов, связанных с ориентационным параметром порядка, к его неоднородности вдоль толщины плёнки, кардинальному изменению физических характеристик (поляризация, ориентационная упругость и т. д.). Мы начнём рассмотрение с простейшего фазового перехода из SmA в SmC или SmC^* фазу. Большинство исследований свободно подвешенных плёнок было выполнено для перехода в сегнетоэлектрическую SmC^* структуру, т. к. в этом случае более просто получить монодоменные образцы, ориентируя поляризацию и $\mathbf{c}$ -директор электрическим полем. Исследования проводились в основном с использованием двух оптических методик: эллипсометрической и измерения отражения света от плёнки. Параметром порядка при переходе SmA – SmC (SmC^*) является угол наклона молекул θ . Из оптических измерений может быть определён средний по толщине плёнки угол наклона молекул $\langle\theta\rangle$. Сопоставление результатов измерений для плёнок различных толщин с теорией позволяет сделать выводы относительно неоднородности параметра порядка по толщине плёнки. Хейнекамп и соавторы [186] впервые провели детальные измерения на SmC^* плёнках разных толщин и сопоставили экспериментальные данные с результатами, следующими из теории среднего поля. Поверхность стабилизирует структуру низкотемпературной SmC^* фазы. Наклонное упорядочение молекул сохраняется выше температуры T_C фазового перехода SmC^* – SmA . В плёнках температура перехода T_N зависит от толщины плёнки. В двуслойной плёнке DOBAMBC переход происходит примерно на 30°C выше T_C . Увеличение толщины плёнки приводит к уменьшению T_N . Однако последовательность температур T_N при увеличении N сходится не к температуре объёмного фазового перехода, а к температуре T_∞ , превосходящей T_C . В интервале температур $\Delta T = T_\infty - T_C$ наклон молекул поверхностного слоя существует для плёнок любых толщин. Для DOBAMBC $\Delta T \sim 16^\circ\text{C}$. В ряде веществ вблизи T_N плавная температурная зависимость $\langle\theta\rangle$ заменяется в узком интервале температур ($\sim 0.1^\circ\text{C}$) резким спадом до нуля [186, 187]. Такое поведение $\langle\theta\rangle$ до конца остаётся не ясным [188]. В толстых плёнках [189] температурный ход $\langle\theta\rangle$ можно разбить на две области: низкотемпературную, в которой доминирует «объёмное» поведение, часто описываемое степенной функцией $\langle\theta\rangle = B(-\tau)^\beta$, где $\tau = (T - T_C)/T_C$ и высокотемпературную с малой величиной $\langle\theta\rangle$, где доминируют эффекты, связанные с поверхностью. Эта область может быть также описана степенной зависимостью с отрицательной степенью $\langle\theta\rangle = A(\tau)^{-\alpha}$.

Для описания экспериментальной температурной зависимости $\langle\theta\rangle$ в плёнках различных толщин использовался дискретный [186] и континуальный [190] варианты теории Ландау-де Жена фазовых переходов. В дискретной теории взаимодействие между слоями бралось в виде $f = C(|\theta_{i+1}| - |\theta_i|)^2$. В континуальной теории этому взаимодействию в разложении свободной энергии соответствует член $D/2(d\theta/dz)^2$. Зависимость параметра порядка вдоль толщины плёнки имеет вид [188, 191]

$$\theta(z) = \theta_S \frac{\cosh[(2z - L)/2\xi]}{\cosh(L/2\xi)}, \quad (1.11)$$

где θ_S — величина параметра порядка на поверхности, L — толщина плёнки. Температурная зависимость $\langle\theta\rangle$ и температур переходов T_N для плёнок различной толщины хорошо описывается теорией среднего поля как в её дискретном, так и в континуальном варианте.

При фазовом переходе SmC^*-SmA первого рода существенные изменения в температурной зависимости $\langle\theta\rangle$ происходят в области объёмного фазового перехода T_C при изменении толщины плёнки [192, 193]. Баром и Флингером [192] были проведены эллипсометрические исследования плёнок толщиной от 2 до 190 слоёв в смектическом жидком кристалле C7. В толстых плёнках ($N \geq 16$) в области T_C наблюдается скачок $\langle\theta\rangle$. Величина скачка уменьшается при уменьшении толщины плёнки. В тонких плёнках $\langle\theta\rangle$ изменяется непрерывно. Полученные результаты говорят о том, что в толстых плёнках фазовый переход происходит одновременно в большинстве слоёв. В тонких плёнках предпереходное увеличение θ при понижении температуры захватывает всю плёнку и подавляет переход первого рода во внутренних слоях. Как указывают авторы статьи, экспериментальное проявление влияния поверхностного упорядочения на фазовый переход первого рода $\text{SmC}-\text{SmA}$ схоже с влиянием электрического поля на переход первого рода. К сожалению, эксперименты удалось провести только до температур $T \approx T_C + 5^\circ\text{C}$, т. к. при более высокой температуре плёнки разрушались. Поэтому остаётся неясным, сохраняется ли фазовый переход первого рода в тонких плёнках при высоких температурах. Во всяком случае для двуслойной плёнки следует ожидать скачкообразного перехода в структуру с ненаклонёнными молекулами. Расчёты [193] в рамках теории среднего поля показали, что в плёнках, в которых $\langle\theta\rangle$ изменяется непрерывно, температурная зависимость θ для внутренних слоёв пересекает кривую спинодали объёмного образца. Состояния, которые нестабильны в объёмном образце, реализуются в отдель-

ных слоях плёнки, поскольку поверхность стабилизирует всю многослойную структуру.

Бар и соавторы в четырехслойной плёнке МНРОВС наблюдали двухстадийный переход из SmC^* в SmA структуру [194]. Переход из SmA в наклонную структуру происходит при $T \approx 137^\circ\text{C}$ (в объёмном образце $T_C = 120^\circ\text{C}$). Резкую зависимость $\langle\theta\rangle$ от T непосредственно вблизи перехода сменяет при понижении температуры более плавный ход $\langle\theta\rangle$. При $T \approx 128^\circ\text{C}$ зависимость снова становится резкой. Наблюдаемый эффект авторы интерпретируют как послойные переходы в SmC^* , при которых вначале (при высокой температуре) происходит переход в двух поверхностных слоях, а затем во внутренних слоях плёнки. Описанный эффект наблюдался в веществе, в котором при низкой температуре существует антисегнетоэлектрическая SmC_A^* фаза. Взаимодействие, приводящее к антиклинному упорядочению, может при высокой температуре конкурировать с взаимодействием, приводящим к образованию сегнетоэлектрика и таким образом уменьшать связанное с этой структурой межслоевое взаимодействие.

До сих пор мы рассматривали переходы и температурные изменения в плёнках, связанные с изменением модуля параметра порядка (угла наклона молекул). В объёмном образце SmC молекулы наклонены в одну и ту же сторону, фаза параметра порядка, т. е. азимутальная ориентация молекул (угол φ) одна и та же. В плёнках SmC^* поверхность, поляризация, электрическое поле могут индуцировать изменение φ в отдельных слоях. Следует отметить, что мы имеем в виду слабое электрическое поле (примерно 1 В/мм), которое не приводит к заметному изменению модуля параметра порядка, т. е. к электроклинному эффекту. При высокой температуре в плёнках могут происходить переходы с изменением ориентации $\mathbf{c}$ -директора на 90° , связанные с возникновением в плёнке продольной поверхностной флексоэлектрической поляризации [94, 195–198].

Изменение фазы параметра порядка может быть вызвано несколькими причинами:

(1) конкуренция сегнетоэлектрической и флексоэлектрической поляризации [195–197]. При температуре выше объёмного фазового перехода угол θ зависит от расстояния до поверхности. Изменение θ приводит к флексоэлектрической поляризации в плоскости наклона молекул [1] $P_f = \epsilon_1 \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + \epsilon_3 [\nabla \times \mathbf{n}] \times \mathbf{n}$. Продольная флексоэлектрическая поляризация (параллельная $\mathbf{c}$ -директору) может быть достаточно большой и превосходить сегнетоэлектрическую поляризацию P_S при $T > T_C$. В двух половинах плёнки P_f направлена в противоположные стороны, поэтому общая флексоэлектрическая поляризация плёнки равна нулю. Однако при высокой температуре, когда угол наклона

молекул в центре плёнки мал, ориентации в двух половинах плёнки становятся слабо связанными. В электрическом поле может произойти переориентация молекул. После переориентации P_f в двух половинах плёнки направлены в одну сторону и параллельны электрическому полю. Переход, при котором поляризация становилась параллельна плоскости наклона молекул, наблюдался в экспериментах по отражению света [195, 196] и эллипсометрических измерениях [94, 197]. Температура переориентации увеличивается с уменьшением толщины плёнок.

(2) Переориентация **c**-директора может быть не связана с электрическим полем. Переход происходит из-за взаимодействия слоёв в двух половинах плёнки. Этот эффект наблюдался с использованием деполяризованной микроскопии [198] и в эллипсометрии [94]. При таком механизме переориентации увеличение электрического поля может приводить к обратному переходу с ориентацией **c**-директора перпендикулярно **E**. Следует отметить, что в случае слабой связи ориентации молекул в различных слоях у двух поверхностей плёнок возможна непланарная ориентация плоскостей наклона молекул в слабом электрическом поле [199].

Благодаря межслоевым взаимодействиям, способствующим изменению ориентации молекул в различных слоях, в объёмных образцах образуется антисегнетоэлектрическая фаза и многообразие субфаз. Ограниченная геометрия и поверхность приводят к образованию в плёнках большого числа структур, не наблюдающихся в объёмном образце, необычной ориентации этих структур в электрическом поле. Один из наиболее известных примеров — это так называемый чётно-нечётный эффект в антисегнетоэлектрических плёнках. Кларк и соавторы [74] обнаружили, что тонкие плёнки с нечётным числом слоёв ориентируются в электрическом поле так, что **c**-директор перпендикулярен **E**. В плёнках с чётным числом слоёв **c**-директор параллелен **E**. Объяснение чётно-нечётного эффекта состоит в следующем. В антисегнетоэлектрическом жидком кристалле поляризация в соседних слоях направлена в противоположные стороны. В плёнке с нечётным числом слоёв нескомпенсированной остаётся поляризация одного слоя. Её направление перпендикулярно плоскости наклона молекул, поперечная поляризация P_T (transverse polarization). В плёнках с чётным числом слоёв $P_T = 0$. Однако существует нескомпенсированная продольная поверхностная поляризация P_L (longitudinal polarization), параллельная плоскости наклона молекул. Таким образом, в плёнке с нечётным числом слоёв $P_T \neq 0$, а $P_L = 0$, **c**-директор ориентируется перпендикулярно **E**. В плёнке с чётным числом слоёв $P_T = 0$, а $P_L \neq 0$, **c**-директор ориентируется

параллельно $\mathbf{E}$. Величина продольной поляризации P_L меньше P_T . При охлаждении из SmC^* фазы в SmC_A^* происходит изменение характера внутрислоевых ориентационных флуктуаций $\mathbf{c}$ -директора. В SmC_A^* в плёнках с чётным числом слоёв амплитуда флуктуаций существенно больше, чем в SmC^* . Большая величина флуктуаций в плёнках SmC_A^* с чётным числом слоёв указывает на малую величину поверхностной поляризации.

Тонкие свободно подвешенные плёнки неполярного антиклинного SmC_A жидкого кристалла (плёнки, приготовленные из рацемической смеси изомеров антисегнетоэлектрика) также ведут себя по-разному в зависимости от чётности числа слоёв [198]. Плёнки с нечётным числом слоёв не обладают электрической поляризацией, плёнки с чётным числом слоёв имеют продольную поляризацию. При температуре выше объёмного фазового перехода в SmA фазу в слабом электрическом поле плёнки всех толщин имеют продольную поляризацию. В поле выше критического поля поляризация плёнки становится поперечной. Уменьшение поля приводит к переходу в исходное состояние. Поле перехода уменьшается при увеличении температуры и толщины плёнки.

В плёнках неполярного SmC при $T > T_C$ обнаружен индуцированный электрическим полем переход [200]. В малом поле $\mathbf{c}$ -директор ориентируется перпендикулярно полю, в плёнках наблюдаются π -стенки, что указывает на существование двух изоэнергетических состояний с противоположным направлением поляризации. Обнаружено, что в поле выше критического плоскость наклона молекул ориентируется параллельно полю, в плёнках наблюдаются 2π -стенки. При уменьшении температуры критическое поле E_C резко увеличивается. Вблизи температуры перехода SmC – SmC_A переход в состояние с наклоном молекул параллельно полю индуцировать не удастся. Результаты указывают на возможность существования энергетического минимума для антиклинной ориентации молекул, отделённого от глобального синклинного минимума барьером. При уменьшении толщины плёнок поле E_C увеличивается.

Сложная система переходов с переориентацией плоскостей наклона молекул в отдельных слоях может происходить при изменении температуры в плёнках, образованных материалами с полярными субфазами [201–203]. Можно указать несколько причин, вызывающих переориентацию молекул по сравнению со структурами объёмных фаз. Вблизи поверхности существуют межслоевые взаимодействия только со слоями с одной стороны от поверхности. Модуль параметра порядка уменьшается при удалении от поверхности, причём корреляционная длина упорядочения изменяется с температурой. Связь модуля и фазы параметра порядка приводит к зависимости переориентации

молекул в отдельных слоях от температуры и толщины плёнки. Расчёты в рамках теории Ландау фазовых переходов также показывают возможность образования в плёнках структур, отсутствующих в объёмном образце [204, 205]. Однако отсутствие достаточной информации о величинах феноменологических констант, используемых в теории, не позволяло количественно описать многообразие переходов переориентации в плёнках, их зависимость от толщины плёнок.

Гальперин и Нельсон [206, 207] использовали идеи теории сверхтекучести Костерлица-Таулеса [208] для описания двумерного плавления. В теории Гальперина-Нельсона плавление происходит в две стадии. В промежуточной фазе имеется дальнейшее ориентационное упорядочение связей и только локальный позиционный порядок. Переход плавления может быть описан с использованием двух типов дефектов: дислокаций и дисклинаций. Появление в образце дислокаций приводит к разрушению дальнего трансляционного порядка, дальний порядок в ориентации связей остаётся. При наличии в образце дисклинаций дальнейшее ориентационное упорядочение отсутствует. В треугольной двумерной решётке [209] дислокацию можно представить состоящей из двух связанных (расположенных рядом) дисклинаций. Распад связанных дисклинационных пар разрушает в образце дальнейшее ориентационное упорядочение связей. Структуры с ориентационно упорядоченными связями были найдены в веществах, образующих смектические жидкие кристаллы [210, 211]. Соответствующие фазы получили название гексатики из-за наличия вращательной симметрии шестого порядка. Существуют структуры, в которых длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям (*SmB* фаза) или наклонены как в направлении связей, так и в промежуточном направлении. Гексатик образуется при более низкой температуре по сравнению со *SmA* и *SmC* фазами.

Трансформация фазового перехода в тонких плёнках по сравнению с объёмным образцом в гексатиках происходит качественно по-другому, чем в случае плавления смектика или в случае *SmC*–*SmA* перехода. Гексатическое упорядочение слабо связано в соседних слоях, поэтому при охлаждении из *SmA* или *SmC* фазы могут происходить послойные переходы в гексатическую структуру. Исследования проводились с использованием оптических методов, измерения теплоёмкости плёнок, дифракции электронов. Подробный анализ структур и флуктуаций в смектических плёнках веществ, образующих гексатические фазы, дан в обзоре де Жё, Островского и Шалагинова [5]. Мы кратко остановимся на характерных особенностях переходов и текстур в тонких плёнках. Свансон и соавторы [212] в свободно подвешенных плёнках исследовали переход

из SmA в SmI фазу с наклонной ориентацией молекул в слоях. Благодаря большому двулучепреломлению в SmI фазе послойные переходы можно было наблюдать оптически в скрещенных поляризаторах. При охлаждении первый переход в SmI структуру происходил в слоях на поверхностях плёнки при температуре примерно на 6.9°C выше температуры объёмного фазового перехода. Дальнейшее охлаждение приводило к последовательным переходам в смектических слоях, более удаленных от поверхности. В плёнке с $N = 67$ слоевые переходы происходили до тех пор, пока вся плёнка не переходила в SmI фазу. Такое поведение позволило авторам сделать вывод, что исследуемый переход относится к классу переходов с полным смачиванием. Для первых 10 слоёв температурная зависимость числа переходов L описывается степенной функцией $L \propto t^{-\nu}$, где $t = (T - T_C)/T_C$ с критической экспонентой $\nu \approx 0.373$.

В большинстве исследованных веществ наблюдается неполное смачивание, при котором происходит только несколько послойных переходов, а затем вся оставшаяся внутренняя часть плёнки переходит в низкотемпературную фазу. Такие переходы в тонких свободно подвешенных плёнках подробно исследовались в группе Хуанга [191, 213, 214], Чао и других [215–220]. Было показано, что температура как первого, так и последующих переходов зависит от толщины плёнки. В толстых плёнках (30–100 слоёв) послойные переходы при неполном смачивании описываются степенной зависимостью с экспонентой $\nu \approx 0.3 - 0.5$ [213, 221]. Электронная дифракция от тонких свободно подвешенных плёнок показала, что вблизи поверхности могут образовываться структуры, не наблюдающиеся в объёмных образцах. В плёнках переход в гексатическую фазу с наклонной ориентацией молекул сопровождается образованием одномерных и двумерных структур, связанных с ориентационным упорядочением плоскостей наклона молекул в слоях [215, 222]. Эти структуры не образуются в объёмных образцах.

1.3.3. Топологические дефекты и стенки в плёнках

Изучение топологических дефектов занимает важное место в различных областях физики. В ориентационно упорядоченных жидких кристаллах могут существовать разнообразные типы дефектов. Как уже говорилось, топологические дефекты играют ключевую роль во взаимодействии и самоорганизации частиц в жидкокристаллической среде. Точечные топологические дефекты в поле $\mathbf{c}$ -директора также представляют интерес в связи с исследованием свойств тонких плёнок. Топологический дефект невозможно ликвидировать непрерывным изменением ориентации директора. Характеристикой дефекта служит его топологический заряд. Топологический заряд можно определить как

угол, на который поворачивается $\mathbf{c}$ -директор при обходе вокруг дефекта по замкнутому контуру, делённый на 2π . При непрерывном изменении ориентации $\mathbf{c}$ -директора топологический заряд сохраняется. В смектических C плёнках могут существовать точечные дефекты с целым топологическим зарядом.

Исследование линейных дефектов (стенок) во внешнем поле также представляет существенный интерес. Дефекты являются метастабильным состоянием по отношению к однородно ориентированному полю молекулярного упорядочения. До выполнения данной диссертационной работы рядом групп проводились исследования дефектов в плёнках в электрическом поле. Магнитное поле использовалось в смектических плёнках с наклонёнными в слоях молекулами для получения однородно ориентированных образцов [211], однако до выполнения данной работы линейные дефекты (2π - и π -стенки) в магнитном поле в плёнках фактически не исследовались.

Линейные дефекты (2π -стенки) в тонких плёнках сегнетоэлектрика в электрическом поле исследованы Мейером с соавторами [223]. Анализ структуры стенок проведён в одноконстантном приближении. Показано, что ширина стенки пропорциональна отношению $(K/EP)^{1/2}$, где K — двумерная ориентационная упругая константа. Измеренная зависимость ширины стенки от поля согласуется с теоретической. Из измерений определено отношение K/P , которое в пределах точности измерений оказалось одинаковым в плёнках толщиной 2–5 слоёв. Измеренное значение согласуется с результатами экспериментов по рассеянию света [224, 225]. Изучена аннигиляция замкнутой дисклинационной петли (2π -стенки). Показано, что скорость аннигиляции обратно пропорциональна радиусу петли и не зависит от величины поля. Из измерений оценена величина внутрислойной ориентационной вязкости $\mathbf{c}$ -директора.

В работе Станнариуса с соавторами [226] исследованы линейные дефекты в толстых (более 100 молекулярных слоёв) полярных смектических плёнках в переменном (частотой 10^2 – 10^3 Гц) и постоянном электрическом поле. В переменном поле $\mathbf{c}$ -директор из-за диэлектрической анизотропии жидкого кристалла ориентируется вдоль поля, в образце наблюдаются π -стенки. В постоянном поле $\mathbf{c}$ -директор ориентируется перпендикулярно полю из-за наличия спонтанной поляризации, в плёнках наблюдаются 2π -стенки. В одноконстантном приближении рассчитана структура стенок. Измеренная зависимость ширины стенок от поля согласуется с теоретической как для постоянного, так и для переменного поля. Качественно изучена трансформация π -стенок в 2π -стенки при переключении переменного поля на постоянное и трансформация 2π -стенок при

изменении направления постоянного поля на противоположное.

1.3.4. Периодические структуры в тонких плёнках

Периодическое надструктурное упорядочение широко исследуется в физике конденсированного состояния вещества. Известными примерами могут служить периодические структуры в магнитных системах, сверхпроводниках. В жидких кристаллах многообразие структур можно наблюдать в свободно подвешенных плёнках, плёнках на поверхности твёрдого тела. Одним из распространенных типов периодических структур в смектических жидких кристаллах являются полосчатые дефекты, образованные поворотом **c**-директора. Линейные дефекты могут существовать в виде одиночных полос или одномерных периодических структур. Они могут образовываться спонтанно, при движении вещества в плоскости плёнок или при внешнем воздействии, например, периодическом изменении электрического поля. В ряде случаев употребление слова «дефекты» по отношению к возникающей в плёнках периодической структуре не совсем правомерно, т. к. полосчатая структура может быть основным состоянием системы. В этом случае употребление слова «дефект» означает, что ориентация **c**-директора в плёнке неоднородна. Причина образования периодической структуры может быть разной, зависеть от формы молекул жидкого кристалла, его полярных характеристик.

Механизм образования линейных дефектов в поверхностных смектических *C* слоях вблизи температуры перехода смектик *C* – нематик был предложен Мейером и Першаном [227]. Асимметрия поверхности приводит к возникновению поверхностной поляризации и к ненулевому линейному члену в энергии деформации **c**-директора. В этом случае локальная энергия может быть меньше для деформированной структуры. При большой величине линейного члена однородная ориентация молекул может становиться невыгодной в макроскопическом масштабе, в результате чего поверхностные слои разбиваются на домены, в которых азимутальная ориентация **c**-директора изменяется непрерывно от φ_0 до $\pi - \varphi_0$ и затем скачком возвращается к ориентации φ_0 . Ширина доменов определяется выигрышем в упругой энергии из-за линейного члена и проигрыша из-за образования дисклинаций. Вблизи перехода *SmC*–*N* энергия дисклинации может быть небольшой, что приводит к малой ширине доменов и соответственно к малому периоду линейной структуры. В предложенной модели наклон молекул в структуре одинаков.

В общем случае для описания деформированной структуры в энергии могут быть использованы два линейных слагаемых, пропорциональных $\nabla \times \mathbf{c}$ и $\nabla \cdot \mathbf{c}$, соответству-

ющие продольной и поперечной деформации. Их наличие или отсутствие в энергии определяется симметрией системы [228]. В нехиральном веществе в объёмном образце существует симметрия энергии относительно отражения в плоскости наклона молекул $[zy]$ (z — нормаль к плоскости слоя) и симметрия C_2 относительно поворота вокруг оси x . Слагаемое $\nabla \cdot \mathbf{c}$ меняет знак при повороте, а слагаемое $\nabla \times \mathbf{c}$ при отражении, поэтому в объёмном нехиральном образце оба этих слагаемых в энергии отсутствуют. В хиральном веществе отсутствует симметрия, связанная с отражениями, поэтому в энергии разрешено слагаемое $\nabla \times \mathbf{c}$. В то же время, поскольку остаётся элемент симметрии, связанный с вращением, слагаемое $\nabla \cdot \mathbf{c}$ отсутствует. Поскольку поляризация перпендикулярна $\mathbf{c}$ -директору, в свободной энергии может быть записана дивергенция поляризации $\nabla \cdot \mathbf{P}$. В нехиральном веществе вблизи поверхности отсутствует симметрия C_2 относительно поворота вокруг оси x . Поэтому вследствие асимметрии поверхности вблизи нее энергия может содержать слагаемое $\nabla \cdot \mathbf{c}$, в то же время член с $\nabla \times \mathbf{c}$ остаётся запрещённым. Энергия всего хирального образца содержит член с $\nabla \times \mathbf{c}$. В отличие от этого, слагаемое с $\nabla \cdot \mathbf{c}$ относится только к поверхности, вблизи которой нарушена симметрия объёмной структуры.

Систематическое изучение линейных доменов в смектических плёнках на поверхности капель изотропной жидкости было проведено Наджаром и Галерном [229–231]. Было исследовано вещество со SmC_A фазой. Это позволило авторам утверждать, что образование доменов не связано с хиральностью вещества. Поверхностная поляризация в соответствии с симметрией смектических фаз ориентирована в плоскости наклона молекул. Механизм возникновения поляризации может быть связан с градиентом угла наклона молекул или ориентационного параметра порядка. Образцы можно было ориентировать электрическим полем, параллельным стеклянной подложке. Большая оптическая анизотропия позволила наблюдать послойное образование смектической фазы у поверхности при охлаждении из изотропной жидкости с использованием поляризационного микроскопа в проходящем свете. Каждый последующий слой образовывался при более низкой температуре. Периодическая структура возникала уже при образовании первого смектического слоя. Как правило, в большинстве жидкокристаллических материалов послойное увеличение числа слоёв у поверхности заканчивается после образования в плёнке нескольких молекулярных слоёв. Смачивание на поверхности смектико-изотропная жидкость неполное. В исследованном материале [231] переходы с образованием новых слоёв наблюдались до тех пор, пока вся капля не переходила в смектическую

фазу. Образование нового слоя можно было наблюдать по прохождению через образец тонкой линии (по мнению авторов, дислокации), разделяющей плёнки двух толщин. При охлаждении наблюдалось уменьшение периода доменной структуры.

Периодическая структура формировалась спонтанно при охлаждении и является основным состоянием образца, энергетически более выгодным, чем однородная ориентация директора. В отличие от случая, рассмотренного Мейером и Першаном [227], периодическая структура образовывалась путём плавного изменения ориентации **c**-директора и не содержала дисклинаций с разрывом азимутальной ориентации. Структура симметрична относительно центральной части областей с поперечной (splay) деформацией **c**-директора. Однако симметрия отсутствует относительно центральной части областей с продольной (bend) деформацией. Соседние области с поперечной деформацией **c**-директора имеют разную ширину. Различие увеличивается для структур с малым волновым вектором ($q^{-1} > 30$ мкм). В периодической структуре происходит как изменение азимутальной ориентации молекул, так и угла наклона. Механизм образования периодической структуры также отличался от рассмотренного Мейером и Першаном [227]. Следует отметить, что линейное по градиенту **c** слагаемое $\nabla \cdot \mathbf{c}$ не может объяснить образование наблюдаемой структуры. При непрерывном изменении ориентации **c**-директора вклад этого слагаемого в энергию для периодической структуры нулевой. Другой линейный по градиенту член $\nabla \times \mathbf{c}$ отсутствует в свободной энергии нехирального жидкого кристалла. Авторы использовали более сложное линейное по градиенту **c** слагаемое в энергии плёнки $K_1 c^2 \nabla \cdot \mathbf{c}$, где K_1 — поверхностная константа упругости. В расчётах использовалось разложение энергии по степеням **c** (свободная энергия Ландау) и по градиентам **c** (энергия Франка поперечного и продольного изгиба, линейный член деформации поперечного изгиба). Линейное слагаемое связывает в свободной энергии члены, отвечающие энергии Ландау и упругой энергии Франка. Это слагаемое может давать отрицательный вклад в энергию, так что структура с изменением ориентации **c**-директора станет энергетически выгоднее структуры с однородной ориентацией. Такая ситуация реализуется, если изменение азимутальной ориентации приводит также к изменению угла наклона молекул, так что модуль **c** отличается в различных участках плёнки. Поскольку линейный поверхностный член не зависит от толщины плёнки, модуляцию легче наблюдать в тонких плёнках. Ширина соседних областей с поперечной деформацией должна отличаться, что и наблюдалось в эксперименте. Измерение характеристик периодической структуры позволило определить величину константы поверх-

ностной упругости K_1 . Авторы получили неожиданный результат: знак K_1 зависит от толщины плёнки (чётности числа слоёв в ней). Был сделан вывод, что наблюдаемые эффекты связаны с изменением направления **c**-директора, которое происходит на границе SmC_A -изотропная жидкость при изменении числа слоёв в плёнке. По мнению авторов, с этой границей связана и линейная упругость.

Панг и соавторы [232] в свободно подвешенных смектических плёнках обнаружили линейные дефекты, в которых ориентация молекул испытывает разрыв (скачкообразно изменяет направление) на углы $\pi/2$ и π . Эти дефекты имеют свободные концы или могут быть соединены одним из концов, образуя «звёзды» из трёх и более дефектов. Обнаружены необычные дефекты, по обе стороны которых ориентация **c**-директора одинакова. Эти дефекты образуют замкнутые петли. В центре находится точечный топологический дефект. Дефекты наблюдались в смектической C , наклонной гексатической I и F фазах, в хиральных и нехиральных веществах. Авторы предположили, что образование дефектов может быть связано с наличием и агрегацией примесей в смектических плёнках.

Макленнан с соавторами [228] обнаружили образование линейной и двумерной (сотовой) структуры ниже температуры перехода неполярного SmC в гексатическую фазу с наклонной ориентацией молекул. Результаты были интерпретированы как формирование поверхностных доменов, которые в сочетании с гексатическим упорядочением образовывали при низкой температуре двумерные структуры. При понижении температуры вначале образовывались линейные периодические домены. Период увеличивается с уменьшением температуры. Образование двумерной структуры происходило вначале путём формирования доменных стенок, ориентированных перпендикулярно первоначальным линейным доменам. Периодические структуры, как правило, образуются вблизи перехода $\text{SmC}^*(\text{SmC})-N(I)$. В данном случае домены образовывались при низкой температуре, при переходе SmC в гексатическую фазу. Другая отличительная черта — образование двумерных структур, что связано с тем, что переход происходит между двумя ориентационно упорядоченными структурами с различной внутрислоевой ориентационной симметрией.

Панг и Кларк [233] обнаружили в тонких свободно подвешенных плёнках (толщиной 2–4 слоя) нехирального SmC образование линейных дефектов, возле которых **c**-директор испытывает периодическую деформацию продольного изгиба. В дефекте нет разрыва ориентации **c**-директора, а происходит изменение направления поворота

директора. Дефекты образуются при охлаждении. Первоначально ширины областей с поворотом директора в одну и другую сторону одинаковы. При охлаждении линейные дефекты складываются в узкие петли, так что ширины областей с поворотом в одну и другую сторону оказываются различны (вплоть до 10 раз). Однако в различных участках дефекта доминируют разные направления поворота и суммарно участки с поворотом директора в одну и в другую сторону присутствуют в одинаковой степени (занимают одинаковую площадь). Образование модулированной структуры объяснено с использованием свободной энергии, включающей в себя упругую квадратичную энергию Франка, линейную упругую энергию, а также разложение Ландау по степеням параметра порядка ψ , отвечающего нарушению симметрии [234]. Линейное слагаемое $-\lambda\psi(\nabla \times \mathbf{c})$, связывающее параметр порядка и деформацию продольного изгиба, даёт отрицательный вклад в энергию. Кубическое слагаемое $1/2\alpha(\nabla \times \mathbf{c})^3$ даёт большой вклад в энергию от областей с резким изменением ориентации $\mathbf{c}$ -директора и при достаточно большом $|\alpha|$ может приводить к образованию «сдвоенных» дефектов.

Хиншоу и соавторы [235, 236] в смектических плёнках хирального жидкого кристалла рассмотрели образование одномерных и двумерных модулированных фаз с дефектами в ориентации $\mathbf{c}$ -директора. В проведенных расчётах свободная энергия содержала члены Ландау (разложение энергии по степеням $\mathbf{c}$), упругую энергию Франка и градиентные члены. В общем случае в модулированных структурах могут изменяться как ориентация молекул, так и модуль параметра порядка. Это происходит благодаря наличию в свободной энергии слагаемого $|\mathbf{c}|^2(\nabla \times \mathbf{c})$, разрешенного симметрией в сегнетоэлектрической фазе. Одномерная структура содержит параллельные дефекты, между которыми $\mathbf{c}$ -директор непрерывно изменяет ориентацию с преимущественной деформацией продольного изгиба. В дефектах происходит скачок ориентации молекул. Двумерная фаза образована гексагональными ячейками, ограниченными линейными дефектами. $\mathbf{c}$ -директор ориентирован в двух противоположных направлениях с двух сторон от дефекта. Когда хиральность увеличивается, слагаемое, пропорциональное $(\nabla \times \mathbf{c})$ приводит вначале к переходу из состояния с однородной ориентацией в структуру с линейными дефектами. Затем происходит переход первого рода в двумерную гексагональную фазу. Следует отметить, что гексагональная структура до настоящего времени экспериментально не наблюдалась.

Табе и соавторы [237] исследовали текстуру ленгмюровских монослоёв жидкокристаллического вещества на поверхности воды. В объёмном образце моноотропная смек-

тическая A фаза образовывалась при высокой температуре (135°C – 130°C). В монослоях при комнатной температуре молекулы были наклонены к плоскости плёнки (монослой SmC). В плёнке образовывалась полосчатая модулированная структура без разрывов в азимутальной ориентации молекул. Исследования проводились с использованием деполаризованной микроскопии в отражённом свете и отражения циркулярно поляризованного света. В первом случае определялась ориентация плоскости наклона молекул, во втором — угол наклона. Интерпретация экспериментальных данных основывалась на использовании члена с дивергенцией $\mathbf{c}$ -директора $\nabla \cdot \mathbf{c}$ в энергии плёнки. Частота модуляции угла наклона двойная по отношению к изменению (на 2π) азимутальной ориентации молекул. Модуляция угла наклона β увеличивается при увеличении волнового вектора q структуры. Авторы наблюдали гигантскую модуляцию угла наклона ($\sin \beta$ изменялся от порядка 0.4 до порядка 0.8 при $q \sim 0.25 \text{ мкм}^{-1}$). Большая амплитуда модуляции, возможно, связана с тем, что исследовались монослои с поверхностью раздела жидкий кристалл-вода, по-видимому, не стабилизирующей угол наклона. Кроме линейных структур в монослоях наблюдались точечные топологические дефекты с силой $|s|=1-5$, где $s = (2\pi)^{-1} \oint d\alpha$, α — угол азимутальной ориентации молекул в плоскости плёнки. В точечных дефектах угол наклона также периодически изменялся (при движении вокруг дефекта).

Камиен и Селинджер [238] обсудили различные причины образования доменной структуры и возможности их описания. В макроскопической модели структура описывается на основе непрерывной упругой энергии, а доменные стенки рассматриваются как дефекты. Внутренняя структура дефектов не рассматривается. Поворот ориентации молекул происходит в одну сторону, в дефектах происходит разрыв ориентации. С дефектом связана некоторая положительная энергия. Данный подход является общим, однако в его рамках нельзя сказать, какова энергия дефекта. Она может рассматриваться как свободный параметр. В микроскопической модели рассматривается внутренняя структура доменной стенки. Так, величина параметра порядка (угла наклона молекул) $|\mathbf{c}|$ изменяется в пространстве и может быть меньше в области стенки. В энергии это может быть записано в виде слагаемого $\lambda |\mathbf{c}|^2 (\nabla \times \mathbf{c})$. Внутри дефекта поворот ориентации молекул происходит в противоположную сторону. Величина $|\mathbf{c}|$ внутри дефекта меньше, что уменьшает энергию системы. Такой подход позволяет вычислить энергию доменной стенки для конкретной системы.

В работе [239] наблюдалось образование полосчатой структуры в толстых (толще

5 мкм) свободно подвешенных плёнках хирального SmC^* . Период структуры увеличивается при уменьшении температуры с критической экспонентой 0.5. В более толстых плёнках (толще 20 мкм) образуется дополнительная система полос, перпендикулярная исходным. Образование моделированной структуры связывается с линейной энергией $\sim (\nabla \times \mathbf{c})$. У двух поверхностей плёнки образуется система параллельных дефектов. Система доменов на верхней и нижней поверхностях плёнки сдвинуты друг относительно друга на расстояние, равное половине периода. На линиях дефектов ориентация $\mathbf{c}$ -директора испытывает разрыв на угол π .

Макленнан [240] наблюдал образование периодической структуры в полярных плёнках, когда при охлаждении плёнки происходит движение вещества с края плёнки (мениска) к её центру. При этом в плёнке образуется структура с периодическим изменением ориентации директора (система дисклинаций или стенок, заканчивающихся точечными дефектами). При приложении внешнего электрического поля участки, в которых поляризация параллельна полю, расширяются, структура разбивается на систему параллельных 2π -стенок. Образование периодической структуры связывается с существованием в мениске линейных дефектов с периодической модуляцией поперечного изгиба в ориентации директора [227]. Согласно модели [240], во внутренних слоях мениска, в отличие от слоев возле поверхностей, линий с разрывом в ориентации директора нет, при этом для согласования ориентации директора в поверхностных и внутренних слоях требуется существование во внутренних слоях системы точечных дефектов. При движении вещества от края плёнки к центру модулированная структура движется вслед за точечными дефектами.

Периодическая ориентация $\mathbf{c}$ -директора может быть создана искусственно, например, вращением стержня, погруженного в центр плёнки [241] или приложением в плоскости плёнки вращающегося поля [242–244]. Получающиеся кольцевые структуры метастабильны, имеют энергию выше, чем энергия плёнки с однородной ориентацией директора. После того, как стержень вынут из плёнки или выключено электрическое поле, кольцевые структуры раскручиваются. Изучение динамики раскрутки позволило определить отношение двумерной упругости к ориентационной вязкости K/γ в тонких плёнках антисегнетоэлектрика. Это отношение зависит от чётности числа слоёв в плёнке (K/γ меньше в плёнке с нечётным числом слоёв), что связывается с влиянием поляризационных зарядов, ионных примесей на ориентационную вязкость.

Таким образом, смектические жидкие кристаллы активно исследовались в тече-

ние длительного времени. Однако целый ряд принципиально важных вопросов оставался слабо изученным. Среди актуальных вопросов, которые нуждались в дальнейших исследованиях, можно выделить следующие. Самоорганизация частиц в смектических плёнках. Причины образования полярных смектических структур с различной периодичностью и структурой элементарной ячейки. Особенности структур, образующихся в свободно подвешенных плёнках, влияние поверхностного упорядочения на образующиеся в плёнках структуры, стабильность тонких плёнок.

ГЛАВА 2 Вещества и методики исследования

В данной главе приведены сведения об использовавшихся в экспериментах веществах и о методике экспериментальных исследований.

2.1. Использованные вещества

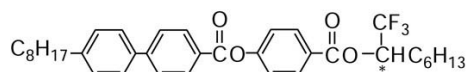
В работе было исследовано большое число веществ, образующих различные смектические фазы: неполярные SmA и SmC ; полярные фазы, как фундаментальные SmC^* и SmC_A^* , так и многослойные структуры; вещества, образующие гексатические структуры. Вещества для исследований были предоставлены высококвалифицированными синтетиками как из нашей страны, так и из-за рубежа (Институт химических реактивов и особо чистых веществ, Москва; Университет Халла, Великобритания; Университет Падерборна, Германия; Шова Шелл Секию, Япония; Центр им. Поля Паскаля CNRS, Франция) или были синтезированы известными промышленными производителями (Merck, Харьковский завод химических реактивов). Более подробно об этом будет сказано в дальнейшем.

Структурные формулы и температуры фазовых переходов в объёмных образцах веществ, использованных в исследованиях, приведены на рисунках 2.1–2.4.

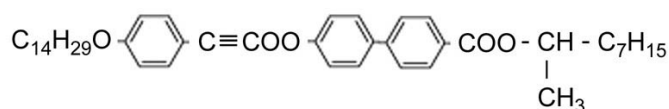
Исследования структурного упорядочения в тонких плёнках антисегнетоэлектрика, трансформации перехода $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ в тонких плёнках были проведены на веществе 4-(1-трифторметилгептилоксикарбонил)фенил 4'-октилбифенил-4-карбоксилат (TFMHPBC) [3]. Исследования перехода сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик в тонких плёнках были проведены на двух веществах [4-(1-метилоктилоксикарбонил)бифенил]-4'-тетрадеканоксифенил 4-ацетилкарбоксилат (14p1m7) и 4-(1-метилгептилоксикарбонил)-3-фторфенил-4-фенилкарбонил 4'-додеканоксифенил-4-карбоксилат (MHOFPDC). В обоих веществах в объёмном образце между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами наблюдается фаза SmC_{FI1}^* (SmC_{d3}^*). Такая ситуация типична для полярных жидких кристаллов [3]. Вещество TFMHPBC было синтезировано Й. Судзуки (Шова Шелл Секию, Япония), MHOFPDC в группе Х. Т. Нгуена (Центр им. Поля Паскаля, CNRS, Франция), 14p1m7 в университете Халла (Великобритания).

Фазовые переходы в тонких плёнках гексатика исследованы на веществе 4-п-гексил-[4-п-пентилоксибезелиден]-анилин (5O.6) [215]. Изучение кристаллизации в тонких смектических плёнках проведено на веществе 4-гексилоксифенил-4'-

TFMHPBC



14p1m7



MHOFPDC

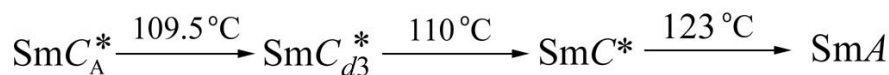
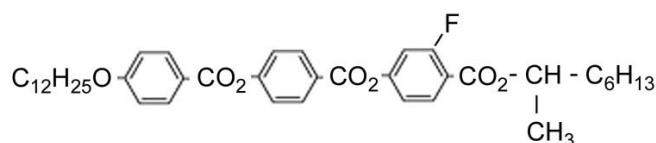


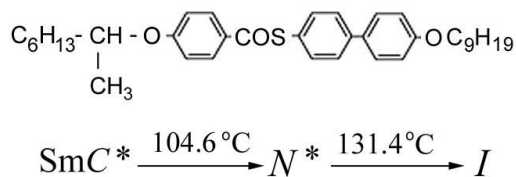
Рис. 2.1. Структурные формулы и температуры фазовых переходов веществ TFMHPBC, 14p1m7 и MHOFPDC, использованных в исследованиях тонких плёнок антисегнетоэлектрических жидких кристаллов.

децилоксибензоат (ГОФДОБ) [214]. Вещества были предоставлены Б.М. Болотиным (Институт химических реактивов и особо чистых веществ).

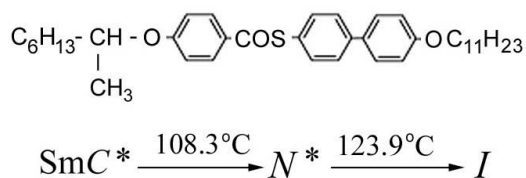
Исследование образования и поведения капель высокотемпературной фазы в неполярных смектических плёнках проводилось на веществах ундецилоксибензойная кислота (УДОБА, ХЗХР), децилоксибензойная кислота (ДОБА, ХЗХР) и 2-гидрокси-4-гептилоксибензилиден-4-октиланилин (7ГОВ, ИРЕА). ДОБА и УДОБА обладают большой внутрислойной анизотропией и переходом из наклонной смектической C фазы в нематик. В экспериментах также использовалось вещество ДОБА, допированное этилдецилоксибензоатом. Его объёмные образцы имели двухфазную область ($114 - 117^\circ\text{C}$) при переходе $\text{Sm}C - N$ [65]. В диссертации это ве-

щество обозначается ДОБА2. В полярных плёнках исследования проводились на веществах 4-(нонил)оксибифенилил-4-(1-метилгептилокси)бензоат (9BSMHOB) и 4-(ундецил)оксибифенилил-4-(1-метилгептилокси)бензоат (11BSMHOB) [245]. Исследования 11BSMHOB проводились в течение ряда лет. За это время группой Х. Т. Нгуена,

9BSMHOB



11BSMHOB



7F₂A



12F₂A

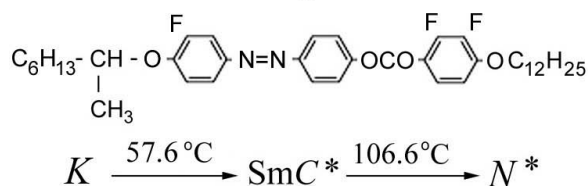
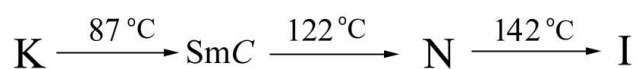
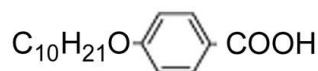


Рис. 2.2. Структурные формулы и температуры фазовых переходов веществ 11BSMHOB, 9BSMHOB, 7F₂A и 12F₂A.

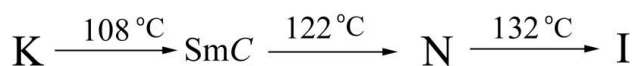
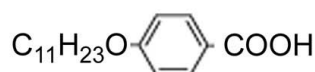
А. Бабо, С. Жинест (Центр им. Поля Паскаля, CNRS, Франция) были синтезированы несколько партий этого вещества. На рис. 2.2 приведены температуры переходов партии, наиболее часто используемой в эксперименте. Температура перехода SmC*–N*

в объёмных образцах T_C в различных партиях могла несколько отличаться. В этом случае температура перехода T_C приведена в диссертации при описании результатов исследования. Наблюдавшиеся в работах явления в тонких плёнках также могли быть сдвинуты по температуре, однако сами эффекты воспроизводились при использовании

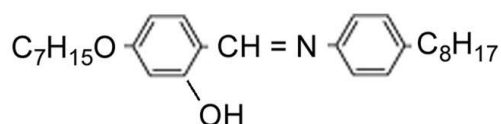
ДОБА



УДОБА



7ГОВ



Азо4

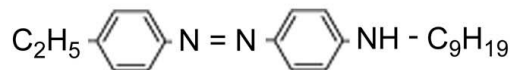


Рис. 2.3. Структурные формулы и температуры фазовых переходов веществ, использовавшихся в экспериментах.

различных партий исследуемого материала. Изучение поведения капель, индуцированных светом, проводилось на смеси смектического жидкокристаллического вещества 7ГОВ и фотоактивного азокрасителя [4-(4-этилфенилазо)фенил]нониламине (Азо4) [246], синтезированного в университете Падернборна. Переходы утолщения, происходящие

при освещении, обнаружены и исследованы на плёнках, образованных фоточувствительными жидкими кристаллами 7F₂A и 12F₂A [247]. Вещества синтезированы в группе Х. Т. Нгуена.

Исследования линейных ориентационных дефектов (2π- и π-стенок) в нехиральном смектике *C* проводилось на веществе 4-гексил-4'-гексилокси-2'-гидроксibenзальанилин (ГГГБ), синтезированном Б.М. Болотиным. Дефекты в полярных структурах (Sm*C** и Sm*C*_A*) исследовались в плёнках 11BSMHOВ, TFMHPBC, а также в MHOFPDC. В исследованиях самоорганизации частиц и стенок во внешнем поле использовались смеси хиральных изомеров 11BSMHOВ с различной концентрацией. Использование смесей изомеров одного и того же вещества, в том числе рацемической смеси изомеров, позволило исследовать зависимость конфигурации директора и взаимодействия частиц от хиральности жидкого кристалла, изучить зависимость анизотропии двумерной ориентационной упругости смектика *C* от поляризации.

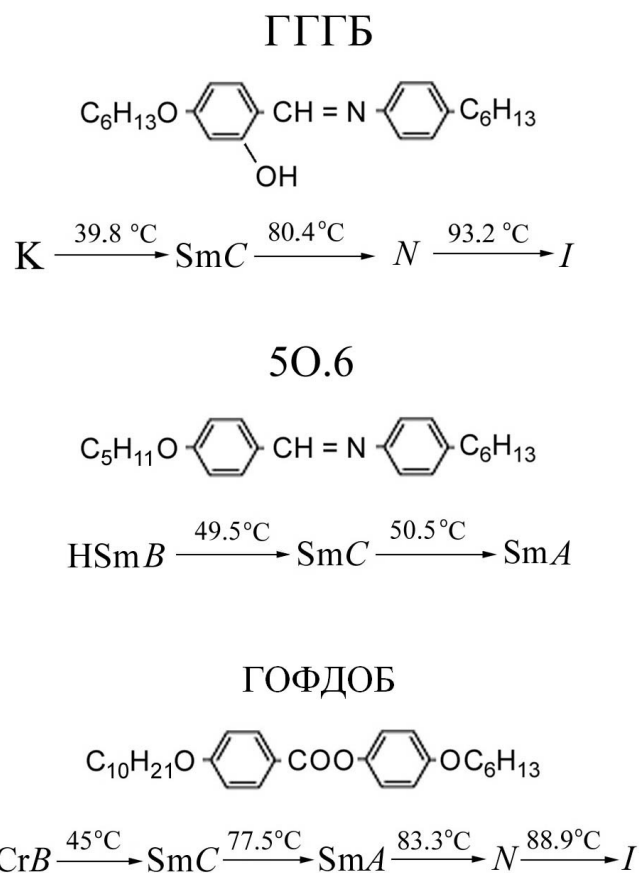


Рис. 2.4. Структурные формулы и температуры фазовых переходов жидкокристаллических веществ, использовавшихся в экспериментах.

Исследования структур в мениске свободно подвешенных плёнок проводились на веществах ZLI-3488, SCE9 и SCE12 (Merck). Эти вещества обладают при комнатной температуре SmC^* фазой; при нагреве происходит переход в фазу SmA .

2.2. Экспериментальные методики

Рассмотрим методики, использованные в исследованиях свободно подвешенных плёнок. На рис. 2.5(а,б) схематически показана ориентация молекул в смектическом слое и смектическая плёнка с наклонёнными молекулами. К плёнке могло быть приложено электрическое и магнитное поле (рис. 2.5(с)). Для приготовления свободно подвешенных плёнок в экспериментах использовались ячейки нескольких типов [4, 248]. Ячейка первого типа представляла собой стеклянную пластину толщиной 1 мм с вырезанным в ней конусообразным отверстием диаметром 3–9 мм. Плёнки приготавливались на стороне пластины с отверстием меньшего диаметра. Электрическое поле могло быть приложено к образцу с помощью тонких металлических электродов. Другая разновидность использовавшихся ячеек представляла собой прямоугольную рамку размером $10 \times 1 \text{ мм}^2$. Длинными боковыми сторонами рамки были тонкие металлические пластины (лезвия); к ним могло быть приложено электрическое поле. Ячейка третьего типа представляла собой раздвижную прямоугольную рамку [4]. Две длинные боковые стороны рамки (направляющие) изготавливались из тефлона, торцевые стороны рамки были металлическими. Две или одна из торцевых сторон могли приводиться в движение, что позволяло менять размер рамки. Для приготовления плёнки на торцевые стороны рамки, вплотную придвинутые друг к другу, наносилось жидкокристаллическое вещество. Затем рамка плавно раздвигалась, при этом в ней образовывалась плёнка. Торцевые металлические стороны могли также служить электродами, с помощью которых к образцу прикладывалось электрическое поле. Конструкция экспериментальной установки позволяла также проводить измерения во внешнем магнитном поле. Магнитное поле создавалось парой постоянных магнитов (рис. 2.5), величина поля составляла 1–3.5 кЭ. Направление поля относительно плоскости плёнки могло изменяться поворотом ячейки с плёнкой вокруг оси y . При измерениях отражения от плёнки с использованием оптического микроскопа термостатирующее устройство с магнитами поворачивалось в противоположную сторону по отношению к повороту плёнки. Плоскость плёнки оставалась перпендикулярной направлению светового луча.

В экспериментах использовались термостатирующие устройства Mettler Toledo и

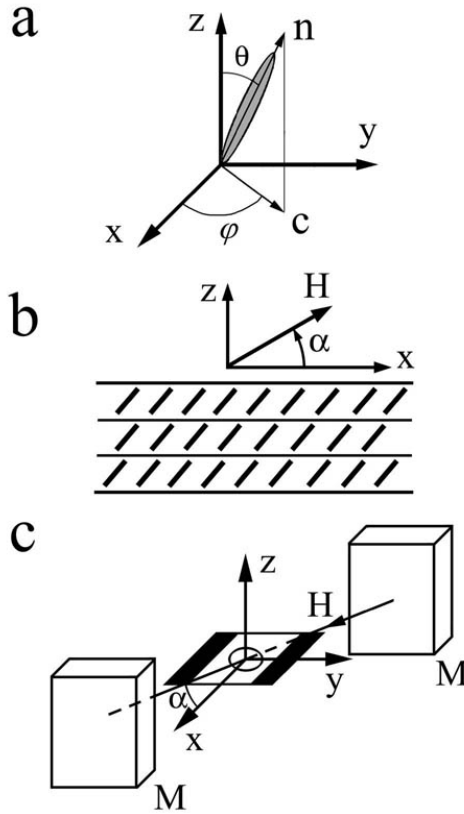


Рис. 2.5. Изображение смектической плёнки с наклонёнными молекулами. Электрическое поле направлено в плоскости молекулярных слоёв. Магнитное поле параллельно плоскости xz и составляет угол α с плоскостью слоёв. Угол α мог изменяться поворотом как магнитов (M), так и плёнки вокруг оси y .

изготовленные в лаборатории, сконструированные для проведения различного типа измерений (например, оптических измерений в магнитном поле). В различных экспериментах точность поддержания температуры составляла $0.1\text{--}0.02^\circ\text{C}$.

Число молекулярных слоёв в плёнке N определялось по интенсивности отражения нормально падающего света [4, 248]. Интенсивность зависит от показателя преломления в плоскости плёнки n и равна [249]

$$I = I_0 \frac{(n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi n N d / \lambda)}{4n^2 + (n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi n N d / \lambda)} , \quad (2.1)$$

где d — толщина смектического слоя, λ — длина волны света. I_0 — интенсивность падающего на плёнку света. Для тонких плёнок

$$I \approx I_0 (\pi N d (n^2 - 1) / \lambda)^2, \quad (2.2)$$

интенсивность отражения пропорциональна N^2 . Приготавливая плёнки разной толщины и сравнивая интенсивности отражения от них света, можно уверенно определить число слоёв в тонкой плёнке с $N \leq 10$. Для плёнок с наклонёнными в слоях молекулами использовался поляризованный свет. Число слоёв в достаточно толстой плёнке ($N > 30$) могло быть определено путём измерения спектра отражения и сравнения этого спектра с расчётным (2.1). Для плёнок промежуточной толщины ($10 < N < 30$) число слоёв можно определять из отношения интенсивности отражения исследуемой плёнки к интенсивности отражения для толстой плёнки с интерференционным максимумом.

После приготовления пленка могла быть как однородной по толщине, так и содержать участки различных толщин. Во многих случаях выдерживание плёнки при постоянной температуре в течение некоторого времени (в зависимости от вещества и температуры, от десятка минут до часа) приводило к тому, что плёнка становилась однородной. Для приготовления плёнки нужной толщины использовались эффекты послойного утоньшения и утолщения плёнок. При использовании эффекта послойного утоньшения вначале приготавливалась толстая плёнка. Затем плёнка нагревалась выше температуры объёмного фазового перехода в структуру без смектического упорядочения. При нагреве происходило регулярное уменьшение толщины плёнки, как правило, на один смектический слой. В процессе утоньшения толщину плёнки можно было контролировать оптическими методами и остановить процедуру при достижении плёнкой требуемой толщины. Это позволяло готовить и проводить измерения на плёнках, толщина которых отличалась на один слой (2, 3, 4, 5 слоёв и т. д.). Из имеющейся плёнки в ряде случаев также можно было приготовить плёнку большей толщины с использованием эффекта утолщения. Для этого плёнка охлаждалась ниже температуры объёмного фазового перехода. От мениска плёнки при охлаждении могли отходить участки большей толщины и распространяться вдоль плёнки, увеличивая её толщину. Подбирая скорость и температурный диапазон охлаждения, можно было добиться во многих веществах утолщения плёнки. Таким образом можно было получить плёнку, более толстую, чем исходная, вплоть до нескольких сотен слоёв.

В исследованиях использовались оптические поляризационные микроскопы Leitz Wetzlar и Olympus BX51, позволяющие проводить наблюдения в отражённом и проходящем свете. Изображение регистрировалось с помощью видеокамеры или цифрового фотоаппарата и передавалось в компьютер. Интенсивность отражения света от плёнки зависит от ориентации **c**-директора относительно направления поляризации света.

Исследования проводились либо в скрещенных поляризаторах, либо с использованием т. н. деполаризованной микроскопии в отраженном свете с раскрещенными поляризаторами [74]. При наблюдении тонких плёнок в скрещенных поляризаторах участки, соответствующие ориентации **с**-директора параллельно одному из поляризаторов, выглядят тёмными. Интенсивность прошедшего через анализатор света максимальна для направления **с**-директора под углом 45° к поляризаторам. Из-за того, что в ряде случаев исследовались тонкие плёнки, интенсивность отражения от которых в скрещенных поляризаторах мала, использовалась также техника деполаризованного отражения, сущность которой заключается в следующем. В плоскости плёнки показатель преломления вдоль **с**-директора больше показателя преломления в перпендикулярном направлении. Из-за анизотропии показателя преломления в тонких плёнках интенсивность отражения света, поляризованного параллельно **с**-директору, больше. Можно сказать, что направление плоскости поляризации отражённого света слегка поворачивается по сравнению с падающим светом по направлению к **с**-директору [74]. Поэтому при слегка раскрещенных поляризаторе и анализаторе участки образца с ориентацией **с**-директора во взаимно перпендикулярных направлениях ($+45^\circ$ и -45° по отношению к поляризатору) выглядят тёмными и светлыми. Использование этого метода позволяет определить направления в плёнке, параллельные и перпендикулярные **с**-директору. Комбинирование наблюдений в скрещенных поляризаторах и в деполаризованном свете позволяет определить распределение ориентации молекул в плёнках. Использование поляризованной микроскопии также позволяет регистрировать фазовые переходы, в том числе происходящие в единичных молекулярных слоях.

Для измерений интенсивности отражения от плёнок поляризованного света использовалась также установка, схематически показанная на рис. 2.6. Линейно поляризованный свет падал на плёнку в направлении, близком к нормали к плоскости молекулярных слоёв. Измерялась интенсивность света, отражённого назад. Интенсивность отражения линейно поляризованного света (2.1) зависит от показателя преломления n в плоскости плёнки. Для направления, перпендикулярного плоскости наклона, показатель преломления равен обыкновенному показателю преломления n_o . Для направления параллельно плоскости наклона молекул показатель преломления зависит от угла на-

клона молекул и определяется выражением [250]

$$n = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}}, \quad (2.3)$$

n_e — необыкновенный показатель преломления. Таким образом, отношение интенсивностей отражённого света для поляризации, параллельной и перпендикулярной плоскости наклона молекул, служит мерой внутрислойной анизотропии. Методика позволяла регистрировать различие интенсивностей отражения для двух поляризаций порядка 10^{-3} , фазовые переходы и переориентацию **c**-директора в плёнках. Измерения интенсивности отражения поляризованного света позволили определить оптическую анизотропию плёнки и, в частности, определить величину угла наклона молекул в плёнке.

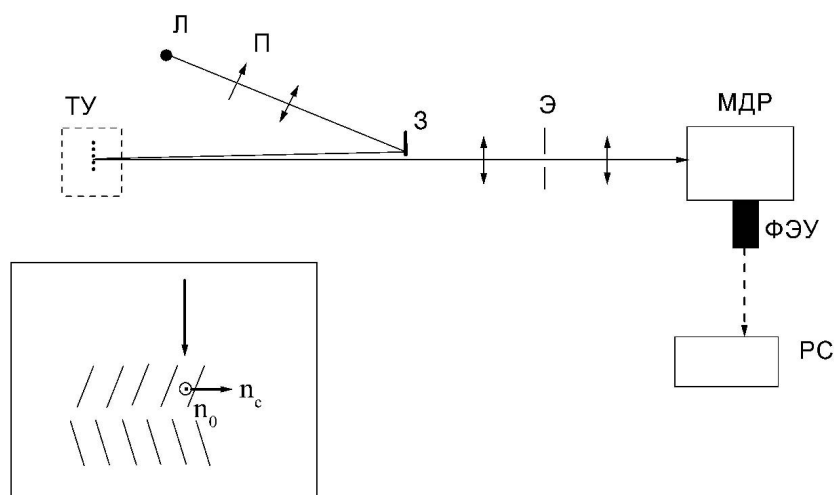


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки по измерению интенсивности отражения света от плёнок [248]. ТУ — термостатированное устройство с жидкокристаллической плёнкой, Л — источник света (лампа), П — поляризатор, З — зеркало, Э — экран с отверстием, МДР — монохроматор, РС — персональный компьютер. В нижней части рисунка схематически показаны смектические слои плёнки.

До настоящего времени основным методом получения однородной ориентации **c**-директора в плёнках было использование электрического поля, направленного в плоскости плёнки. Этот метод подходит в основном для плёнок, обладающих электрической поляризацией, однако в ряде случаев он оказывается недостаточно хорошим, а часто и неприменимым для ориентации **c**-директора в плёнках с частицами. Электрическое поле часто вызывает движение вещества, связанное с электропроводностью, что приводит к движению частиц и к частичной разориентации **c**-директора. Значительно более предпо-

читательным для исследования включений оказывается использование магнитного поля, которое не приводит к движению зарядов и включений в плёнках. Эта методика позволила впервые произвести исследование капель в ориентированных плёнках неполярного смектика, реализовать комплекс экспериментов, ранее не проводившихся.

В проведенных исследованиях взаимодействия и самоорганизации частиц в плёнках частицами являются капли нематика в плёнках SmC , капли холестерика в плёнках SmC^* , смектические острова той же фазы, что и плёнка, имеющие большую толщину. Капли нематика и холестерика в плёнке образовывались вблизи температуры объёмного фазового перехода $\text{SmC}-N$ (SmC^*-N^*). При охлаждении капли превращались в смектические острова. Смектические острова также могли быть получены на ячейке с двумя подвижными сторонами. После приготовления плёнки однородной толщины её площадь резко уменьшалась сдвигом подвижных ножей. При этом избыток вещества не успевал уйти на края плёнки и образовывал в ней острова большей толщины. Размер получившихся островов также можно было менять, сдвигая и раздвигая ножи. Использование в исследованиях в качестве частиц капель нематика (холестерика), смектических островов имеет целый ряд преимуществ по сравнению с твёрдыми частицами. Граница раздела капля (смектический остров) — плёнка задаёт однородные граничные условия на поверхности частиц. Размер капель, вид граничных условий и их жёсткость можно менять в процессе эксперимента. Можно использовать капли и острова больших размеров при экспериментах на сверхтонких плёнках, что не удаётся сделать для твёрдых частиц.

Подавляющее большинство экспериментальных исследований выполнялось непосредственно автором в ИФТТ РАН. Измерения профиля поверхности мениска смектических плёнок с помощью оптической интерферометрии и атомно-силовой микроскопии проведены в центре им. Поля Паскаля CNRS (Бордо, Франция) с участием автора. Исследования с помощью атомно-силовой микроскопии проводились с использованием установки Nanoscope Icon (Veeco) в полуконтактном режиме (tapping mode) [251]. Обработка и анализ результатов экспериментальных исследований проводились автором.

ГЛАВА 3 Самоорганизация частиц в смектических плёнках

В данной главе приведены результаты исследований самоорганизации частиц в свободно подвешенных смектических плёнках. Большинство исследований проводились в плёнках толщиной от 10 до 20 смектических слоёв. Частицы в плёнках представляли собой частицы другой фазы (холестерика, нематика, изотропной жидкости) или смектические острова большей толщины. Частицы вместе со связанными с ними топологическими дефектами являются топологическими диполями и квадрупольями. Исследования, описанные в данной главе, проведены на плёнках неполярного и сегнетоэлектрического смектика. Впервые исследована самоорганизация частиц дипольного типа с топологическим дефектом на их границе. Обнаружено, что топологический дефект может находиться на различных расстояниях от частицы и перемещаться из плёнки на границу частицы, что приводит к изменению равновесных межчастичных расстояний в образованных частицами структурах. Изучена самоорганизация частиц, зарождающихся при освещении фоточувствительных плёнок. В плёнках получены новые, не наблюдавшиеся ранее структуры из частиц.

3.1. Частицы с топологическими дефектами в плёнке и на границе частиц. Структуры из частиц в смектических плёнках

Разработанная к настоящему времени теория говорит о возможности образования различных структур из частиц в жидкокристаллических средах в зависимости от анизотропии и силы межчастичного взаимодействия. Большинство теоретических исследований включений в жидкокристаллических средах как для трёхмерной, так и для двумерной геометрии (за исключением [15, 252]) проводилось для нематика, в котором направления $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ эквивалентны. Как уже говорилось в литературном обзоре, двумерная геометрия плёнки и векторность $\mathbf{c}$ -директора (неэквивалентность направлений $\mathbf{c}$ и $-\mathbf{c}$) приводит к ряду существенных особенностей поведения частиц в смектических плёнках. Для сферической частицы с планарными граничными условиями в трёхмерном нематике топологические дефекты локализуются на поверхности сферы. Это связано с топологией сферы, поверхность которой нельзя заполнить непрерывным полем ориентации $\mathbf{n}$ -директора без сингулярностей. Переход к двумерной геометрии расширяет количество возможных структур: дефекты могут располагаться как на границе круглой частицы, так и в среде вблизи неё. С другой стороны, неэквивалентность $\mathbf{c}$ и

—с ограничивает типы возможных дефектов в среде: обязательная локализация двух дефектов с топологическими зарядами $S = -1/2$ на границе капли связана с топологической невозможностью существования дефектов с топологическим зарядом $S = \pm 1/2$ в смектических плёнках.

Частицы в смектических плёнках

До выполнения данной работы не все из возможных структур и межчастичных взаимодействий в смектических плёнках наблюдались экспериментально. Частично это связано с тем, что при исследованиях включений в плёнках **c**-директор не был ориентирован, что затрудняло идентификацию взаимодействий и исследование ориентационных дефектов. Мы использовали для ориентации директора магнитное и электрическое поле. Исследования проведены на плёнках неполярного смектика ундецилоксибензойной кислоты (УДОБА) и ее смесей с децилоксибензойной кислотой (ДОБА) [253]. Эксперименты на плёнках полярного SmC^* жидкого кристалла проведены в веществах 11BSMHOV и 9BSMHOV [245]. В экспериментах использовалось слабое магнитное и электрическое поле, которые ориентировали **c**-директор на большом расстоянии, но не вносили существенных изменений в ориентацию **c**-директора вблизи частиц.

Равновесное распределение ориентации директора соответствует минимуму ориентационной упругой энергии. В одноконстантном приближении распределение поля директора $\mathbf{c}(\mathbf{R})$ описывается уравнением Лапласа [15]. Для одной и той же планарной ориентации **c**-директора на границе частиц нами наблюдались три качественно различные конфигурации директора (рис. 3.1). Поле директора возле частицы на фото 3.1(а) имеет симметрию C_∞ , что может быть проверено вращением поляризатора и анализатора. Ориентация директора возле частицы круговая (рис. 3.2(а)). Частица с таким распределением **c**-директора эквивалентна топологическому дефекту с топологическим зарядом $S = +1$ [1]. В отсутствие внешних полей частица ориентирует поле директора на больших расстояниях. В плёнках, в которых **c**-директор ориентирован внешним полем, круговая конфигурация наблюдается только вблизи частиц. Если к плёнке приложено магнитное поле параллельно ее плоскости, вдали от частиц области с ориентацией директора, непараллельной полю, сужаются и образуются две π -стенки. Из симметрии рис. 3.1(b–d) можно заключить, что распределение ориентации **c**-директора дипольного типа для частиц на рис. 3.1(c,d) и квадрупольного типа на рис. 3.1(b). Расстояние, на котором создаваемая частицей деформация поля **c**-директора существенна, уменьшается от кулоновской к дипольной и от дипольной к квадрупольной конфигурации.

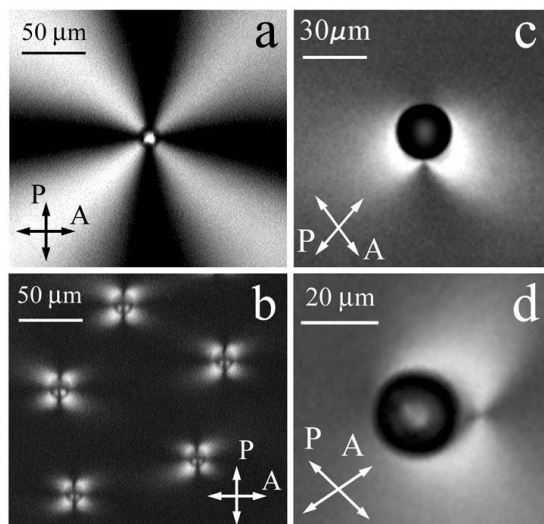


Рис. 3.1. Частицы с кулоновской (а), квадрупольной (b) и дипольной (с,d) конфигурацией **c**-директора. На фото (с) дефект находится на границе частицы, на фото (d) топологический дефект в плёнке рядом с частицей. На фото (b) вдали от частиц **c**-директор ориентирован вертикально. Фотографии сняты в отражённом свете в плёнке из смеси ДОБА и УДОБА (50:50) при $T = 125.7^\circ\text{C}$ (а); в плёнке УДОБА при $T = 126.2^\circ\text{C}$ (b) и в плёнке 11BSMHOV при $T = 108.0^\circ\text{C}$ (с,d), $T_C = 108^\circ\text{C}$. Положение поляризатора P и анализатора A указаны на каждой фотографии. Из работ [253–255].

На рис. 3.2 схематически представлена конфигурация **c**-директора возле частиц, показанных на рис. 3.1. Для планарных граничных условий на поверхности частиц равновесная конфигурация директора соответствует ориентации топологического диполя (рис. 3.2(с,d)) перпендикулярно **c**-директору вдали от частицы. Отклонение от этой конфигурации приводит к появлению дополнительной деформации **c**-директора и увеличению упругой энергии [15].

На рис. 3.3 приведена фотография смектического острова большого размера, на которой можно более детально видеть искажение частицей **c**-директора. Острова могут образовываться из капель высокотемпературной фазы при охлаждении или при резком изменении площади плёнки (см. Главу 2). Граница различных толщин смектика содержит дислокацию. Дислокация, ядро которой ориентировано параллельно **c**-директору, имеет меньшую энергию, чем перпендикулярная **c**-директору дислокация [256], что способствует планарной ориентации **c**-директора. Вблизи границы, внутри островов и снаружи, **c**-директор ориентирован параллельно ей (стрелки на рис. 3.3). На границе острова находятся два дефекта с зарядом $S = -1/2$ (рис. 3.3). Дефекты с зарядом $S = -1/2$ могут находиться только на поверхности острова. Граница «объёмной» нематической

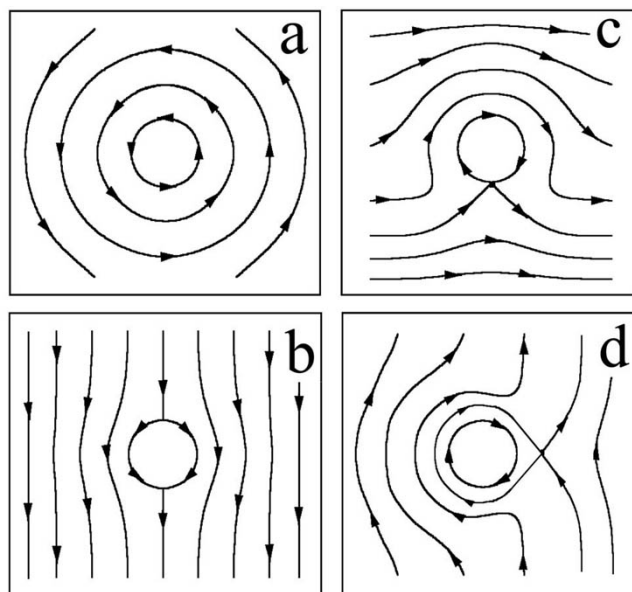


Рис. 3.2. Ориентация $\mathbf{c}$ -директора возле частиц с кулоновской (а), квадрупольной (b) и дипольной (с,d) конфигурацией. Из работы [253].

капли и тонкой смектической плёнки или мениск между плёнкой и объёмным образцом [257] также может содержать ступеньки участков смектика разной толщины (краевые дислокации). Это может быть одной из причин планарной ориентации $\mathbf{c}$ -директора на границе капель в смектических плёнках.

Ранее в литературе описаны частицы с радиальной ориентацией $\mathbf{c}$ -директора на границе, рядом с которыми в плёнке находится дефект с зарядом $S = -1$ [61]. В случае дипольных частиц дефект может располагаться и на границе (рис. 3.1(с)). Более того, оказалось, что такое расположение наиболее типично для капель. Установлено, что в плёнках без топологических дефектов капли образуются с дефектом на границе. Показано, что механизм образования дипольных частиц с дефектом в плёнке может быть другим. Капли с топологическими дефектами, находящимися в плёнке, могут образовываться из первоначально независимых частицы с топологическим зарядом $S = +1$ и дефекта с топологическим зарядом $S = -1$. На рис. 3.4 показано образование дипольной частицы с топологическим дефектом $S = -1$, находящимся в плёнке рядом с частицей. Вначале в плёнке присутствует капля кулоновского типа с зарядом $S = +1$ и топологический дефект с зарядом $S = -1$ (рис. 3.4(а)). Капля и дефект притягиваются друг к другу и образуют топологический диполь (рис. 3.4(б)). Дефект локализуется на некотором расстоянии от границы капли.

Как уже говорилось, дефекты с полуцелым зарядом не могут существовать в поле

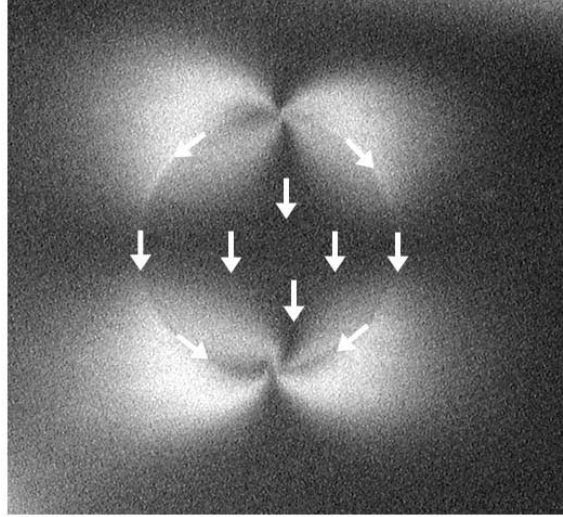


Рис. 3.3. Сmekтический остров с квадрупольной конфигурацией **c**-директора. На границе острова находятся два топологических дефекта. Поляризатор и анализатор скрещены. Стрелками показан **c**-директора на границе острова и внутри острова. Горизонтальный размер фотографии около 240 мкм. Фотография плёнки из смеси ДОБА и УДОБА (50:50) при $T = 124.5^\circ\text{C}$ (b). Из работы [253].

c-директора и обязаны находиться на границе частицы. Такая ситуация реализуется в плёнках при квадрупольной конфигурации **c**-директора (рис. 3.1(b)).

В одноконстантном приближении распределение ориентации молекул в плёнке, создаваемое частицей дипольного и квадрупольного типа, может быть записано в аналитическом виде. Поле **c**-директора $(c_x, c_y) = (\cos \varphi, \sin \varphi)$ является суперпозицией деформаций, создаваемых топологическими дефектами [15]

$$\varphi = 3\pi/2 - \sum_j q_j \text{Im} \ln(z - z_j), \quad (3.1)$$

где $z = x + iy$, $z_j = x_j + iy_j$. q_j — топологические заряды дефектов, x_j , y_j — координаты j -го дефекта. Постоянное слагаемое $3\pi/2$ отвечает ориентации директора «сверху вниз» на больших расстояниях от частиц.

Рассчитаем поле ориентации **c**-директора, создаваемое частицами с дипольной и квадрупольной конфигурацией для случая дефектов, расположенных на границе частицы радиуса R_0 . Сразу же отметим, что поле ориентации **c**-директора позволяет рассчитать взаимодействие частиц. Для дипольной конфигурации решение уравнения Лапласа эквивалентно полю, создаваемому дефектом с зарядом $S = +2$ в центре частицы и де-

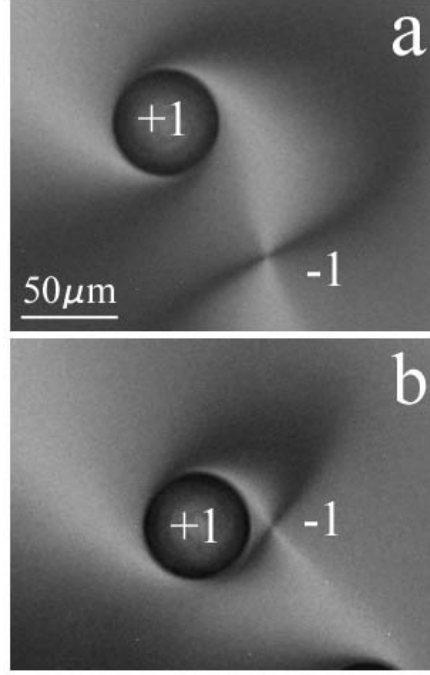


Рис. 3.4. Частица, имеющая топологический заряд $S = +1$ и топологический дефект с зарядом $S = -1$ (а) притягиваются и образуют дипольную пару (б). $T = 105^\circ\text{C}$. Топологический дефект находится на некотором расстоянии от границы частицы. Фотографии сделаны в деполяризованном свете в плёнке 9BSMНОВ. Из работы [259].

фектом с зарядом $S = -2$ в точке $x = R_0$ (рис. 3.5(а)). Распределение $\varphi(x, y)$ имеет вид

$$\varphi = 3\pi/2 + 2\text{Im} \ln z - 2\text{Im} \ln(z - R_0). \quad (3.2)$$

Это решение удовлетворяет планарным граничным условиям на поверхности частицы. В дальнейшем будет удобно использовать полярные координаты (R, ψ) , где ψ отсчитывается от оси x в направлении против часовой стрелки (рис. 3.5). В полярных координатах решение можно записать в компактной форме

$$\varphi = 3\pi/2 - 2 \arctan \frac{\sin \psi}{(R/R_0) - \cos \psi}. \quad (3.3)$$

Для квадрупольной конфигурации решение эквивалентно полю, создаваемому дефектом с зарядом $S = +2$ в центре частицы и парой дефектов с зарядами $S = -1$,

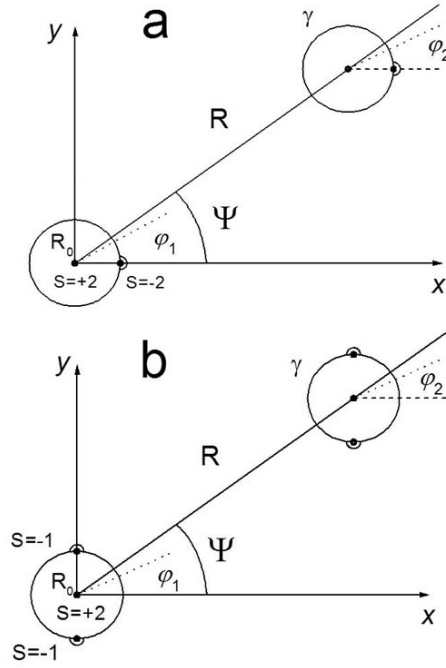


Рис. 3.5. Частицы с дипольным (а) и квадрупольным (б) взаимодействием на больших расстояниях. Деформация поля **с**-директора, создаваемая дипольной частицей, эквивалентна суперпозиции полей топологического дефекта с зарядом $S = +2$ в центре частицы и дефекта с зарядом $S = -2$ на её границе. Поле **с**-директора квадрупольной частицы эквивалентно суперпозиции полей топологического дефекта с зарядом $S = +2$ в центре частицы и двух дефектов с зарядом $S = -1$ на её границе. Из работы [253].

находящихся на границе частицы в точках $y = \pm R_0$ (рис. 3.5(b)):

$$\varphi = 3\pi/2 + 2\text{Im} \ln z - \text{Im} \ln(z - iR_0) - \text{Im} \ln(z + iR_0) \quad (3.4)$$

или

$$\varphi = 3\pi/2 + \arctan \frac{\sin 2\psi}{(R/R_0)^2 + \cos 2\psi}. \quad (3.5)$$

Дальнодействующая часть искажений поля директора может быть получена из мультипольного разложения

$$\varphi = 3\pi/2 - 2 \sum_k (R_0/R)^k \sin k\psi/k \quad (3.6)$$

для дипольной частицы и

$$\varphi = 3\pi/2 - 2 \sum_k (-1)^k (R_0/R)^{2k} \sin 2k\psi/k \quad (3.7)$$

для квадрупольной частицы. Разложение начинается с дипольного (3.6) и квадрупольного (3.7) слагаемого. $P = 2R_0$ можно считать величиной топологического дипольного момента [15] пары частица-дефект (заряд частицы $S = +2$, заряд дефекта $S = -2$). Расстояние, на котором имеется существенная деформация по отношению к однородной ориентации молекул, уменьшается при переходе от дипольной к квадрупольной конфигурации. Отметим, что ориентация **c**-директора под углом $\varphi = \pm\pi/4$ реализуется на границе частиц при $\psi = \pm\pi/4$. Для квадрупольной конфигурации при $R \rightarrow \infty$ области с максимальным отклонением **c**-директора также находятся при $\psi = \pm\pi/4$.

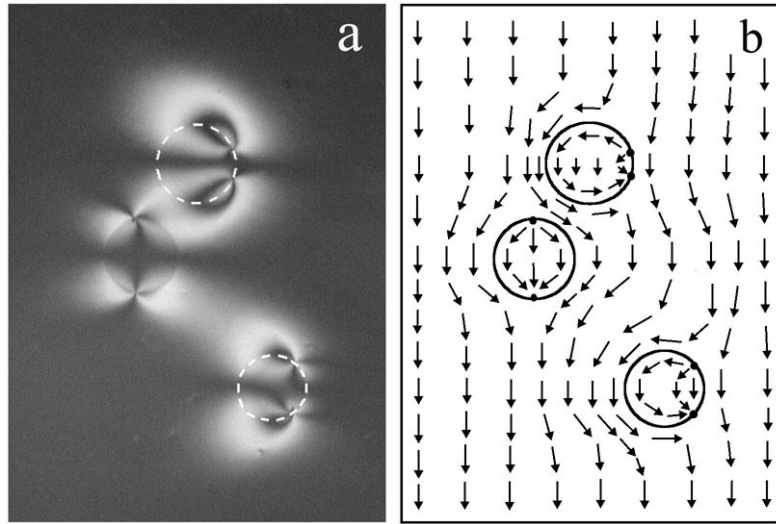


Рис. 3.6. Сметические острова с конфигурацией **c**-директора, промежуточной между дипольной и квадрупольной (а). Пунктирными линиями показаны границы островов. Горизонтальный размер фотографии около 540 мкм. УДОБА, $T = 127^\circ\text{C}$. Распределение ориентации **c**-директора в плёнке (b). Из работы [253].

Для одних и тех же граничных условий на поверхности островов могут существовать различные конфигурации директора. Напомним, что в нематике при уменьшении энергии сцепления на поверхности частицы может происходить переход к конфигурации с дефектом на поверхности (см. также раздел 3.2). В трехмерном нематике квадрупольная конфигурация с кольцевым дефектом в экваториальной плоскости стабильна для частиц малого размера. При увеличении размера частиц кольцевой дефект трансфор-

мируется в точечный дефект с зарядом $S = -1$ [14, 22, 28, 260]. Нами наблюдались не только дипольные и квадрупольные, но и более сложные конфигурации, в которых дефекты находятся в промежуточных положениях (рис. 3.6(a)). Возле таких частиц поле деформации директора имеет сложный вид (рис. 3.6(b)). Вертикальная плоскость симметрии, имеющаяся в случае квадрупольной частицы, исчезает, появляется дипольный момент в горизонтальном направлении. Если точечные дефекты расположены на границе частицы под углом β , первые слагаемые мультипольного разложения имеют вид

$$\varphi = 3\pi/2 - 2(R/R_0) \cos(\beta/2) \sin \psi - (R/R_0)^2 \cos \beta \sin 2\psi. \quad (3.8)$$

Для $\beta = 0$ выражение совпадает с двумя первыми членами разложения для дипольной конфигурации, а для $\beta = \pi$ с первым членом для квадрупольной конфигурации. Следует заметить, что вклад дипольной компоненты становится доминирующим при смещении дефектов с полюсов частицы на углы около 10° уже при $R/R_0 > 3$.

Образование структур из частиц в смектических плёнках

Частицы взаимодействуют друг с другом через деформацию поля **c**-директора и образуют упорядоченные структуры. Цепочка, образованная частицами дипольного типа, показана на рис. 3.7(a). Топологические дефекты располагаются между частицами. На рис. 3.7(b) приведена более типичная ситуация цепочки из дипольных частиц, когда дефекты расположены на границе. Как в случае дефектов на границе частиц, так и для дефектов, находящихся в среде, в плёнках с ориентированным полем молекулярного упорядочения цепочки ориентируются перпендикулярно ориентации **c**-директора вдали от частиц.

Межчастичное расстояние в цепочках может изменяться с температурой. Более подробно этот эффект будет обсуждаться в разделе 3.2. Для квадруполей также наблюдалось образование пар (рис. 3.8) и цепочек из частиц в согласии с полученными ранее результатами [65]. Межчастичное расстояние в цепочках линейно изменяется с размером частиц. Цепочки могут ориентироваться в двух направлениях, симметричных относительно ориентации **c**-директора на бесконечности (рис. 3.8). Угол между ориентацией цепочки и **c**-директора около 30° . Расстояние между частицами в случае квадрупольных частиц меньше, чем в случае дипольных частиц.

Энергия двухчастичного взаимодействия на далёких расстояниях может быть рассчитана в мультипольном приближении. Для больших межчастичных расстояний де-

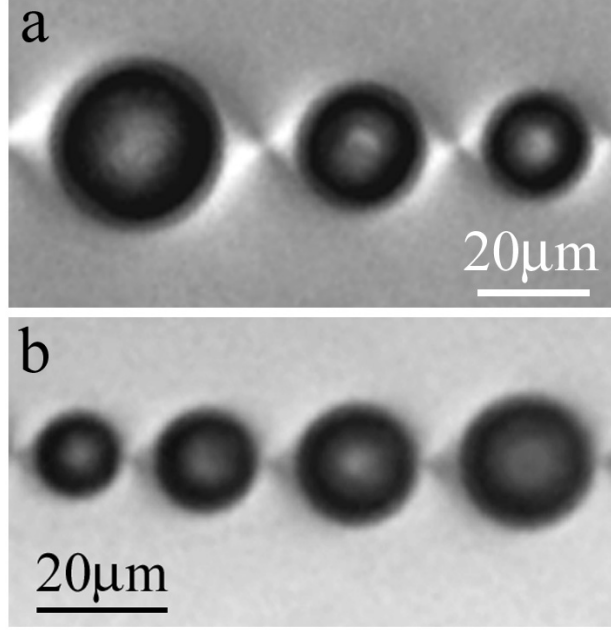


Рис. 3.7. (а) Цепочка, образованная частицами с топологическими дефектами в плёнке между частицами, $T = 107.9^\circ\text{C}$. (б) Цепочка, образованная частицами с дефектами на границе частиц, $T = 108.2^\circ\text{C}$. Фотографии сняты в отражённом свете на плёнках 11BSMHOV при раскрещенном поляризаторе и анализаторе. Температура объёмного фазового перехода $T_C = 108^\circ\text{C}$. Из работы [254].

формацию **c**-директора φ_{12} можно приближённо представить в виде суммы деформаций φ_1 и φ_2 для изолированных частиц $\varphi_{12} \approx \varphi_1 + \varphi_2$, подобно тому, как это было сделано для взаимодействия квадруполь в двумерном нематике с дефектами, находящимися в плёнке [67]. В этом приближении энергия межчастичного взаимодействия для одинаковых частиц

$$F_{int} = \frac{1}{2}K \left[\int (\nabla \varphi_{12})^2 d^2r - \int (\nabla \varphi_1)^2 d^2r - \int (\nabla \varphi_2)^2 d^2r \right] \quad (3.9)$$

может быть записана в виде [67]

$$F_{int} \approx K \int \nabla \varphi_1 \nabla \varphi_2 d^2r = K \int_{\gamma} \varphi_2 \partial \varphi_1 / \partial n dl. \quad (3.10)$$

Интеграл берётся по контуру γ вокруг второй частицы (рис. 3.5). dl — элемент контура, dn — нормаль к контуру $\partial \theta / \partial n = (-\partial \theta / \partial y, \partial \theta / \partial x)$. Используя выражения для φ (3.3) и (3.5) и ограничиваясь при интегрировании членами низшего порядка, получаем для

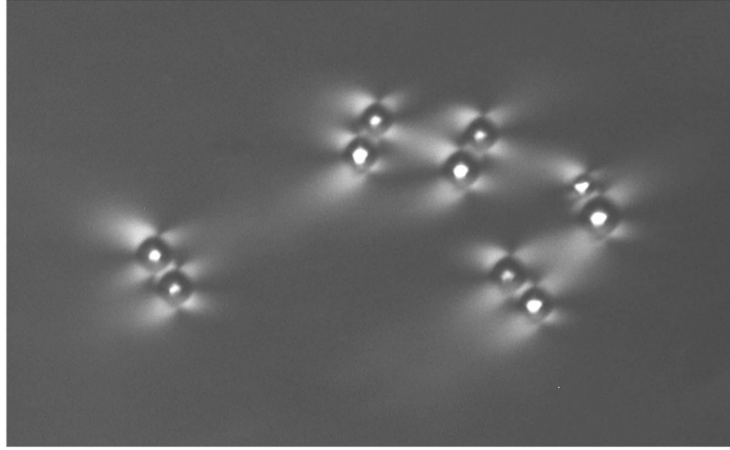


Рис. 3.8. Димеры из капель с квадруполь-квадрупольным взаимодействием. Вдали от частиц $\mathbf{c}$ -директор ориентирован вертикально. Цепочки ориентированы под углом около $\pm 30^\circ$ по отношению к $\mathbf{c}$ -директору. Фотография плёнки УДОБА при $T = 129^\circ\text{C}$. Из работы [253].

энергии взаимодействия

$$F_{int}^d \approx -8\pi K(R_0/R)^2 \cos 2\psi \quad (3.11)$$

для диполей,

$$F_{int}^q \approx 12\pi K(R_0/R)^4 \cos 4\psi \quad (3.12)$$

для квадрупольей.

Энергия взаимодействия уменьшается с расстоянием пропорционально R^{-2} для диполей и R^{-4} для квадрупольей. Отметим, что такая же зависимость мультипольного взаимодействия от расстояния характерна для других систем в двумерной геометрии. Выражения (3.12) и (3.11) согласуются с полученными Тасинкевичем с соавторами [67] для двумерного нематика и дефектов, находящихся в среде и Петти с соавторами [15] для дипольной частицы с дефектом, находящимся в среде. Для диполь-дипольного взаимодействия притяжение между частицами на больших расстояниях реализуется в секторе углов от $-\pi/4$ до $+\pi/4$. Наиболее выгодное взаимное расположение частиц с планарной ориентацией $\mathbf{c}$ -директора на границе перпендикулярно $\mathbf{c}$ -директору на больших расстояниях, что соответствует минимальной деформации поля директора. Эта направление является линией симметрии для модуля вектора $\mathbf{c}$ и для плотности энергии взаимодействия $(\nabla\varphi_{12})^2$ (но не для вектора $\mathbf{c}$). Цепочки из частиц при малом межчастич-

ном расстоянии также будут ориентироваться перпендикулярно **c**-директору (как и наблюдается экспериментально). Это направление лежит посередине сектора притяжения $(-\pi/4, +\pi/4)$.

Для квадрупольных частиц наиболее выгодное взаимное расположение на больших расстояниях под углами $(2m + 1)\pi/4$ соответствует максимальному отклонению **c**-директора от невозмущённой ориентации (3.5). В трехмерной геометрии преимущественное направление ориентации частиц под углом около 49° по отношению к оси симметрии [11, 13]. Направления ориентации цепочек не являются линиями симметрии в нашей геометрии, и об ориентации цепочек на малых расстояниях судить сложно. На больших расстояниях частицы должны располагаться под углом $\psi = \pm\pi/4$. Численные расчёты, проведённые для круглых частиц в двумерном нематике с дефектами в среде возле частиц [67] предсказывают изменение взаимной ориентации частиц при уменьшении расстояния. Равновесная конфигурация достигается при межчастичном расстоянии $L \approx 1.2D_0$ и ориентации цепочек перпендикулярно **n**-директору [67]. Принимая во внимание различие в ориентации директора на границе (радиальная ориентация в работе [67] и планарная в нашем случае), ориентация цепочек должна быть параллельна **c**-директору. Этот результат не соответствует ориентации цепочек в смектических плёнках (ориентация под углом $\pm 30^\circ$ к ориентации директора на больших расстояниях, рис. 3.8). Различие с расчётом связано с существенным смещением топологических дефектов, находящихся в двумерном нематике возле частиц при уменьшении межчастичного расстояния [67]. В смектических плёнках дефекты находятся на границе частиц и их смещение затруднено. Ориентация цепочек не соответствует чисто квадрупольному взаимодействию. Притяжение на больших расстояниях реализуется в секторе углов от $\pi/8 + k\pi/2$ до $3\pi/8 + k\pi/2$. Ориентация цепочек примерно под углом $\pm 30^\circ$ по отношению к ориентации **c**-директора на бесконечности попадает внутрь сектора притяжения. Отметим, что на больших расстояниях минимум энергии достигается в направлении, соответствующем наибольшей деформации **c**-директора ($\psi = \pm\pi/4$). На малых межчастичных расстояниях ориентация цепочки сдвинута по направлению к полюсам частиц, где деформация директора также значительна (светлые участки на рис. 3.1(b)).

Для частиц с квадрупольной конфигурацией помимо линейных цепочек нами наблюдались более сложные структуры. Простейшие нелинейные цепочки и кластеры из частиц показаны на рис. 3.9. Их образование связано с большим числом «связей» между частицами по сравнению с дипольными частицами. Структура цепочек и кластеров

качественно согласуется с парным взаимодействием частиц. Ориентация нелинейной цепочки зависит от числа и длины составляющих ее линейных звеньев. Если цепочка симметрична (рис. 3.9(b)), она ориентируется параллельно **c**-директору. Длинная диагональ ромба из четырёх частиц также ориентируется параллельно **c**-директору (рис. 3.9(c,d)). Такая ориентация соответствует минимуму упругой энергии. Средний угол между соседними линейными участками в цепочках α_{12} составляет около 50° . В простейшей модели двухчастичного взаимодействия можно ожидать, что угол будет составлять $\alpha_{12} = \alpha_0$, где $\alpha_0 = 60^\circ$ — угол между двумя ориентациями отдельных линейных цепочек. Разница между α_{12} и α_0 указывает на необходимость учёта многочастичных взаимодействий для количественного описания структуры кластеров.

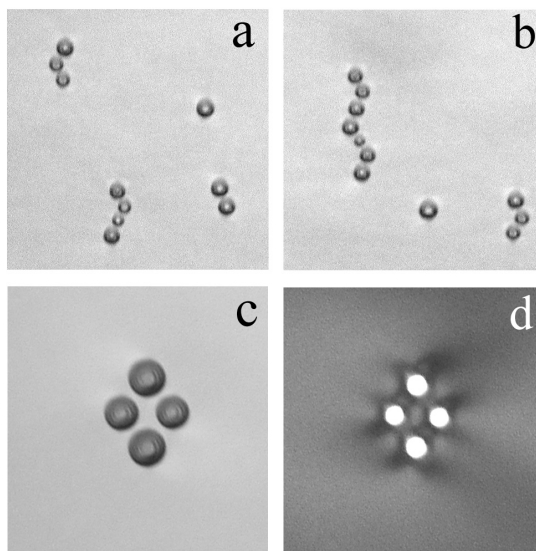


Рис. 3.9. Кластеры, образованные частицами с квадрупольным взаимодействием. Вдали от частиц **c**-директор ориентирован в вертикальном направлении. Нелинейные симметричные цепочки (b) и длинные оси ромбов (c,d) ориентированы параллельно **c**-директору. Фотографии (a–c) сняты в неполяризованном свете, фото (d) при скрещенных поляризаторе и анализаторе. Горизонтальный размер фотографий около 220 мкм (a,b) и 150 мкм (c,d). Плёнки приготовлены из смеси 25% ДОБА и 75% УДОБА, $T = 125.6^\circ\text{C}$. Из работы [253].

Частицы с ненулевым топологическим зарядом ($S = +1$) эффективно взаимодействуют с «незаряженными» дипольными и квадрупольными частицами. Наличие в плёнке частиц с ненулевым топологическим зарядом приводит к ряду эффектов. Первым эффектом, реализующимся на больших расстояниях, является ориентация частиц и структур, образованных частицами, в поле директора кулоновских частиц. На рис. 3.10

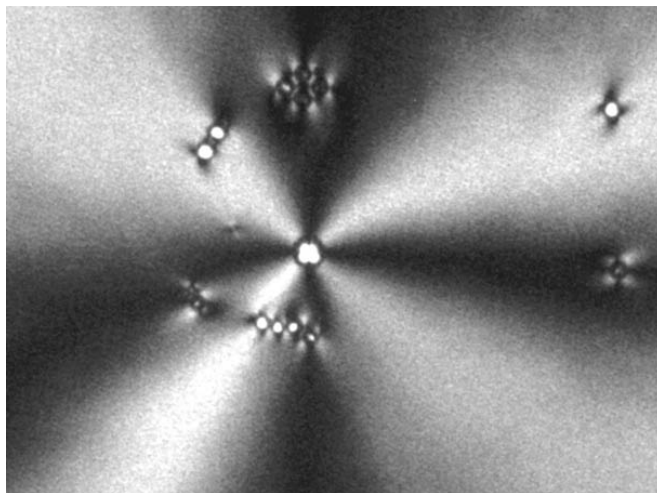


Рис. 3.10. Изолированные квадрупольные частицы, цепочки и ромб из частиц в поле $\mathbf{c}$ -директора, создаваемом кулоновской частицей. Фотография снята при скрещенных поляризаторе и анализаторе в плёнке из смеси ДОБА и УДОБА (50:50). Горизонтальный размер фотографии около 560 мкм. $T = 125.7^\circ\text{C}$. Из работы [253].

показан пример ориентации квадрупольных частиц, цепочек и кластеров вокруг частицы с зарядом $S = +1$. Линии $\mathbf{c}$ -директора возле заряженной частицы круговые (рис. 3.2(а)). Частицы и структуры из частиц (например, ромб в верхней части фото 3.10) ориентируются в соответствии с локальной ориентацией поля $\mathbf{c}$ -директора. Поскольку деформация поля директора, создаваемая «заряженной» частицей, простирается на большие расстояния, частицы квадрупольного типа также эффективно ориентируются на больших расстояниях (рис. 3.10).

3.2. Трансформация дипольных частиц. Переход дефекта на границу частицы

Ранее рассмотрено поведение частиц дипольного типа с дефектом на границе и когда топологический дефект с зарядом $S = -1$ расположен рядом с частицей. Для случая бесконечно сильного сцепления задача о положении дефекта в среде хорошо изучена [15, 252]. Равновесное положение дефекта можно найти из условия равенства сил, действующих на дефект. Как уже упоминалось, для того, чтобы обеспечить планарную ориентацию $\mathbf{c}$ -директора на границе частицы и однородную ориентацию на бесконечности, к «реальным» топологическим дефектам следует добавить виртуальные дефекты. Если реальный заряд находится на расстоянии r_d от центра частицы радиуса r_0 , виртуальный дефект будет располагаться внутри частицы на расстоянии $r'_d = r_0^2/r_d$ от центра

частицы [15]. Уравнение баланса сил для точечного дефекта с топологическим зарядом S записывается в виде

$$\frac{S(S-1)}{r_d} = \frac{S^2}{r_d - r'_d}. \quad (3.13)$$

В рассматриваемом случае топологический заряд дефекта $S = -1$. Расстояние r_d пропорционально радиусу частицы и равно $r_d = \sqrt{2}r_0$ [15].

В работе [252] предсказано, что из-за ангармонизма потенциала взаимодействия между частицей и дефектом среднее расстояние от дефекта до частицы может быть больше по сравнению с рассчитанным в [15]. Величина эффекта зависит от безразмерного отношения $\kappa = kT/K$, где K — двумерная ориентационная упругая константа, имеющая размерность энергии. При увеличении κ от 0 до 1 относительное расстояние r_d/r_0 должно увеличиваться от 1.41 до более чем 1.9.

Нами рассмотрена другая причина изменения расстояния между частицей и дефектом: конечная величина энергии сцепления W на границе частицы и смектической плёнки. Для конечной W можно считать, что планарные граничные условия реализуются не на поверхности частицы, а на окружности меньшего радиуса [64]. В случае нежестких граничных условий формально можно продолжить поле ориентации **c**-директора внутрь частицы до радиуса $r_0 - \xi$, где $\xi = K/W$ — корреляционная длина. В этом случае виртуальный топологический дефект с зарядом -1 будет располагаться внутри частицы на расстоянии $r'_d = (r_0 - \xi)^2/r_d$. Таким образом, условие равновесия запишется в виде

$$\frac{r_d}{r_0} = \left(1 - \frac{\xi}{r_0}\right) \sqrt{1 - S}, \quad (3.14)$$

и для $S = -1$, $r_d = (r_0 - \xi)\sqrt{2}$. При увеличении ξ , т. е. при уменьшении поверхностного сцепления равновесное расстояние между дефектом и границей частицы должно уменьшаться. Разумеется, сцепление не должно быть слишком слабым (т. е. длина ξ должна быть меньше r_0), иначе дефекты не образуются.

Таким образом, можно ожидать двух противоположных эффектов. Первый из них — предсказанное Королёвым и Нельсоном [252] увеличение расстояния между топологическим дефектом и частицей из-за ангармонизма энергии взаимодействия. Для того, чтобы этот эффект можно было наблюдать, параметр $\kappa = kT/K$ должен быть по-

рядка единицы. Второй эффект, напротив, состоит в приближении дефекта к частице из-за уменьшения энергии сцепления жидкого кристалла на границе. Параметр, характеризующий этот эффект — безразмерное отношение K/Wr_0 .

Для прояснения вопроса о возможности реализации указанных эффектов была исследована зависимость положения дефекта от температуры. Обнаружено, что положение дефекта относительно границы частицы критически изменяется с температурой. Капля с дефектом при $T = 108.0^\circ\text{C}$ показана на рис. 3.11(а). Положение дефекта согласуется с теорией [15], основанной на электромагнитной аналогии. Дефект располагается на расстоянии $r_d/r_0 \approx 1.41$ от центра частиц.

Согласие с теорией имеется и для межчастичного расстояния в структурах, образованных частицами. На рис. 3.7(а) показана цепочка из дипольных капель. В цепочке дефекты с зарядом $S = -1$ находятся между каплями. Равновесное межчастичное расстояние в таких цепочках было численно рассчитано в работах [68, 252]. Согласно расчётам, расстояние между центрами соседних частиц $D/r_0 = 2.82 \pm 0.02$ [68] и $D/r_0 = 2.878$ [252]. В нашем случае расстояние между каплями (рис. 3.7(а)) равно $D/r_0 \approx 2.86$, где r_0 — средний радиус двух капель. Наш результат находится в согласии с теорией [68, 252]. Положение дефекта между частицами зависит от их относительного размера. Если частицы имеют одинаковый размер, дефект находится посередине между ними. Если соседние капли отличаются по размеру, дефект находится ближе к меньшей из них.

Таким образом, при сравнительно низкой температуре ($T \sim T_C$) как положение дефекта относительно капли, так и межчастичное расстояние в цепочке, образованной частицами, согласуется с теорией [252], предполагающей жёсткое сцепление на границе капель.

Нами обнаружено, что при изменении температуры расстояние между дефектом и частицей изменяется. При нагреве дефект приближается к границе частицы (рис. 3.11). При нагреве до $T \approx 109.1^\circ\text{C}$ расстояние от центра капли до дефекта непрерывно уменьшается (рис. 3.11(б), $r_d/r_0 \approx 1.255$). При температуре $T = 109.1^\circ\text{C}$ происходит переход дефекта из плёнки на границу частицы. При высоких температурах $T > 109.1^\circ\text{C}$ равновесная ситуация соответствует дефекту, находящемуся на границе частицы (рис. 3.11(с)). Процесс перехода занимает конечное время. При постоянной температуре дефект приближается к границе частицы и садится на нее. Этот процесс может занимать несколько секунд, поэтому плёнка с частицей и дефектом вблизи гра-

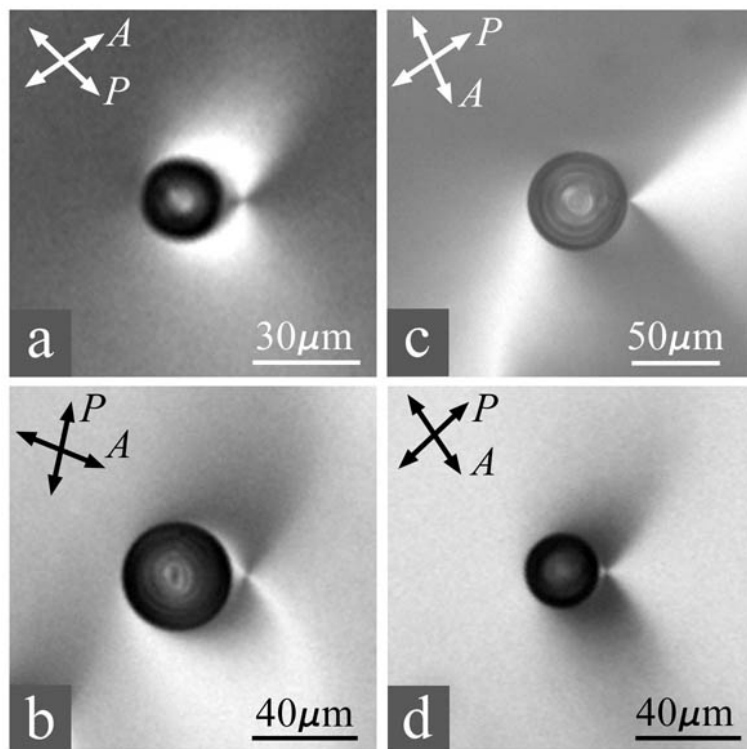


Рис. 3.11. Расстояние от центра капли до топологического дефекта уменьшается с увеличением температуры: $r_d/r_0 \approx 1.41$, $T = 108.0^\circ\text{C}$ (a), $r_d/r_0 \approx 1.255$, $T = 108.9^\circ\text{C}$ (b). При температуре выше $T = 109.1^\circ\text{C}$ дефект находится на поверхности капли (c). На фото (d) показана неравновесная ситуация, когда при быстром нагреве до $T = 109.2^\circ\text{C}$ дефект движется к границе капли. Это неравновесное состояние показано на рис. 3.12(a) полым кружком. Фотографии сделаны на плёнке 11BSMHOV в отражённом свете при раскрещенных поляризаторе и анализаторе. $T_C = 108^\circ\text{C}$. Из работы [254].

ницы может быть нагрета до более высокой температуры (рис. 3.11(d), $T = 109.2^\circ\text{C}$), чем температура равновесного перехода дефекта на границу капли. На рис. 3.12(a) показана температурная зависимость относительного расстояния r_d/r_0 . Сплошные символы соответствуют равновесным состояниям. Пунктирной стрелкой показан переход со скачкообразным изменением положения дефекта при нагреве. При быстром нагреве при $T > 109.1^\circ\text{C}$ могут быть получены неравновесные состояния с положением дефекта в диапазоне $1 < r_d/r_0 < 1.25$. На рис. 3.11(d) показано неравновесное состояние, полученное при быстром нагреве образца до $T = 109.2^\circ\text{C}$. Дефект движется по направлению к границе частицы. Это неравновесное состояние показано на рис. 3.12(a) полым кружком. Подобное динамическое поведение типично для фазовых переходов первого рода (в нашем случае скачкообразное изменение положения дефекта).

В образцах, в которых температура объёмного фазового перехода в холестерик

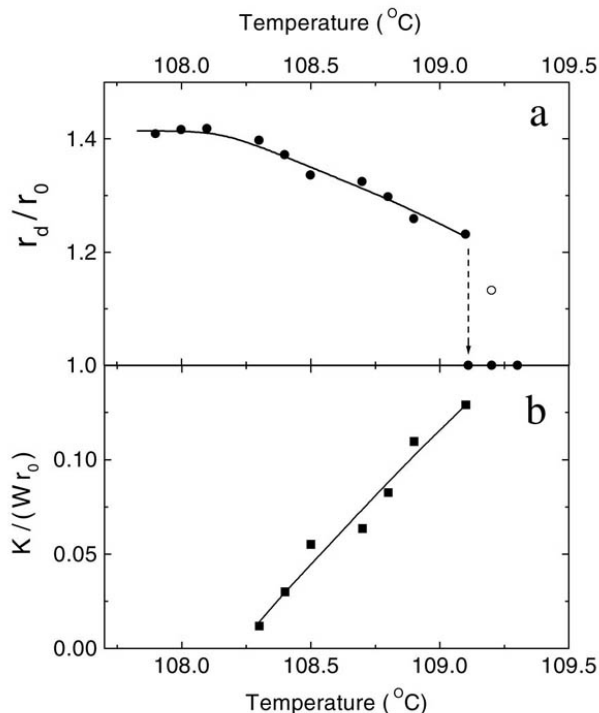


Рис. 3.12. Зависимость расстояния между дефектом и центром частицы от температуры в плёнках 11BSMHOV (a). При нагреве r_d/r_0 уменьшается вплоть до критической температуры $T = 109.1^\circ\text{C}$, при которой дефект садится на границу частицы. Пунктирной стрелкой показан переход при нагреве. Полым кружком показано состояние при температуре выше $T = 109.1^\circ\text{C}$, полученное при быстром нагреве. Состояние является неравновесным: дефект приближается к частице и в течение короткого времени садится на ее границу. Выше $T = 109.1^\circ\text{C}$ стабильное состояние соответствует положению дефекта на границе частицы. (b) Отношение $\nu = K/Wr_0$, рассчитанное из положения дефекта. При низкой температуре ($T < 108.2^\circ\text{C}$) $\nu = 0$ в пределах точности измерений. Толщина плёнки около 15 молекулярных слоёв. Радиус частицы r_0 около 27 мкм. $T_C = 108^\circ\text{C}$. Из работы [254].

слегка отличалась, температура перехода дефекта на границу частицы также была смещена. При низкой температуре равновесное положение дефекта соответствует жёсткому сцеплению.

После того, как дефект садился на границу частицы, наблюдались два типа поведения при охлаждении. Если перегрев относительно температуры перехода был небольшим (около 0.1°C) и до начала охлаждения дефект находился на границе частицы короткое время (несколько секунд), как правило, при охлаждении дефект отходил от границы и оказывался на расстоянии, примерно равным расстоянию до перехода. Как и для других переходов первого рода, при нагреве и при охлаждении в ряде случаев на-

блюдался гистерезис (разность температур переходов при нагреве и при охлаждении была в пределах 0.1°C). Если нагрев был большим и плёнка оставалась при высокой температуре более длительное время (несколько десятков секунд), как правило, при охлаждении дефект оставался на границе капли. В этом случае дальнейшее поведение капли не отличалось от поведения капель с дефектом на границе. Таким образом, могут существовать два состояния дефекта на границе капель: в первом из них дефект может отойти от границы капли, во втором он жёстко связан с каплей. Микроскопическая структура этих двух состояний до конца не ясна, как и структура сердцевин топологического дефекта в смектической плёнке. Можно предположить, что в первом случае сердцевина дефекта отделена от капли, а во втором случае сердцевина сливается с каплей. Можно также предположить, что между этими состояниями существует энергетический барьер, величина которого при высокой температуре несколько больше kT (так что переход может произойти за конечное время). На больших расстояниях конфигурация **c**-директора в этих двух состояниях одинакова. На малых расстояниях Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (и влияние заряженных примесей) может быть существенно и может играть важную роль во взаимодействии и слиянии капли и дефекта. При низкой температуре высота барьера между двумя состояниями становится существенно больше kT . Это объясняет существование при низкой температуре как капель с дефектом на границе, так и капель с дефектом в плёнке.

Основываясь на результатах наблюдений (рис. 3.11, 3.12) можно предположить, что энергия сцепления W на границе капель уменьшается с температурой. Используя качественную оценку (3.14), можно оценить из экспериментальных данных рис. 3.12(а) отношение $\nu = \xi/r_0 = K/Wr_0$ (рис. 3.12(б)). Это безразмерное отношение характеризует относительную величину объёмной и поверхностной энергий. Ниже 108.2°C отношение $\nu = 0$ в пределах точности измерений. При нагреве ν существенно увеличивается (рис. 3.12(б)). Из величины ν была оценена энергия поверхностного сцепления. Поскольку и двумерные упругие константы **c**-директора, и энергия сцепления примерно пропорциональны толщине плёнки, взяв для объёмной упругой константы величину $2 \cdot 10^{-6}$ эрг/см [261], получим, что энергия сцепления на единицу площади границы при температуре вблизи перехода составляет величину около $6 \cdot 10^{-3}$ эрг/см². Это значение коррелирует с измерениями энергии сцепления нематика на твёрдой поверхности [262, 263].

Структуры, образованные в результате взаимодействия частиц, также трансфор-

мируются в результате изменения энергии сцепления. При изменении температуры обнаружено существенное изменение межчастичного расстояния в образованных каплями цепочках. На рис. 3.13(а) приведена фотография цепочки из капель вблизи температуры скачкообразного перехода. Расстояние между центрами капель, разделённых «объёмным» дефектом (три капли справа), уменьшается до $D/r_0 = 2.5$, что согласуется с уменьшением расстояния между изолированной каплей и дефектом (рис. 3.11(б)). При высокой и при низкой температуре межчастичное расстояние в цепочках примерно равно удвоенному расстоянию от центра частицы до дефекта.

Было обнаружено, что не только в цепочках с дефектами в плёнке, но и в цепочках, образованных частицами с дефектом на их границе, межчастичное расстояние изменяется с температурой. При низкой температуре для таких капель расстояние между центрами капель в цепочке $D/r_0 \approx 2.6$ (рис. 3.7(б)). При нагреве межчастичное расстояние уменьшается (рис. 3.13(а), две капли слева, $D/r_0 \approx 2.3$) и становится $D/r_0 < 2.2$ при высокой температуре (рис. 3.13(б), $T = 109.2^\circ\text{C}$). Для цепочек, в которых дефекты находятся между каплями, при этой температуре дефекты остаются в плёнке, хотя межчастичное расстояние уменьшается. По-видимому, это связано с тем, что, в отличие от изолированной капли, дефект испытывает притяжение с двух сторон.

Причина наблюдавшихся нами эффектов может быть связана, в частности, со следующим. На границе капли в смектической плёнке существует промежуточный слой (мениск) смектической фазы. Уменьшение эффективной энергии сцепления может быть вызвано трансформацией мениска при изменении температуры. На границе мениска (ступеньки в толщине смектической фазы) с-директор ориентируется параллельно границе. При нагреве размер мениска уменьшается и величина энергии сцепления может уменьшиться. Можно предположить, что качественный подход с использованием корреляционной длины ξ работает, если топологический дефект находится не слишком близко к границе капли, т. е. $r_d - r_0 > \xi/2$. В нашем случае, когда дефект находится в плёнке, это условие выполняется (рис. 3.11(а,б)). Когда $r_d - r_0 < \xi/2$, использованный подход становится неприменим, происходит переход дефекта на границу капли.

Ранее было численно рассчитано положение топологического дефекта возле сферической частицы в нематическом жидком кристалле при различной величине поверхностного сцепления [24, 264]. Расчёт показывает, что расстояние от дефекта до поверхности частицы зависит от отношения K_0/W_0r_0 , где K_0 и W_0 — упругая константа и энергия сцепления в трехмерной системе. При уменьшении K_0/W_0r_0 дефект должен

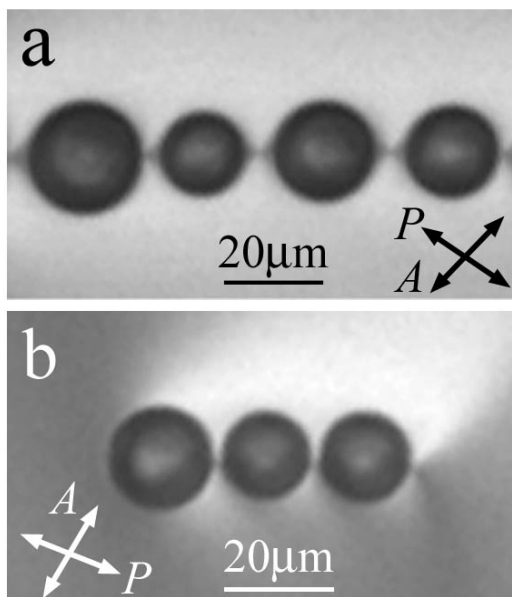


Рис. 3.13. Расстояние между каплями в цепочках зависит от температуры. (а) Расстояние между каплями с дефектами посередине между ними $D/r_0 = 2.5$, $T = 108.9^\circ\text{C}$ (ср. рис. 3.7(а), где $D/r_0 = 2.86$). Аналогичное уменьшение расстояния между центрами частиц наблюдается для цепочек с дефектами на поверхности частиц (b). При низкой температуре $T = 108.2^\circ\text{C}$ межчастичное расстояние $D/r_0 = 2.6$ (рис. 3.7(b)). При высокой температуре (b) расстояние между центрами капель $D/r_0 < 2.2$, $T = 109.2^\circ\text{C}$. Фотографии сняты в плёнках 11BSMHOV в деполяризованном свете. $T_C = 108^\circ\text{C}$. Из работы [254].

приближаться к частице [24, 264]. Согласно теории, расстояние между поверхностью частицы и дефектом должно уменьшиться в два раза по сравнению со случаем жёсткого сцепления при изменении отношения K_0/W_0r_0 от 0 до 0.13 [24, 264]. В наших экспериментах расстояние между поверхностью капли и дефектом уменьшается от 0.41 до примерно 0.23, когда $\nu = K/Wr_0$ становится примерно 0.13. Для трехмерной системы расчёт показывает, что при отношении $K_0/W_0r_0 > 0.14 - 0.1$ дипольная конфигурация с точечным топологическим дефектом становится нестабильной и происходит переход в квадрупольную конфигурацию с экваториальным дефектом [24, 264]. Переход от дипольной к квадрупольной конфигурации при изменении размера частиц наблюдался экспериментально [55]. Переход, связанный с изменением сцепления, в трехмерном нематике был предсказан теоретически. Указание на экспериментально наблюдавшееся изменение конфигурации при изменении энергии сцепления есть в работе [48]. В нашей двумерной системе переход происходит качественно по-другому. Когда дефекты оказываются на границе капель, конфигурация остаётся дипольной.

Рассмотрим теперь возможность реализации противоположного эффекта, пред-

сказанного в работе [252]. Принимая во внимание точность экспериментов, можно оценить, что эффект реально можно наблюдать при $\kappa = kT/K > 0.1$. В смектических плёнках в наших экспериментальных условиях типичное значение κ для плёнки толщиной около 15 молекулярных слоёв менее 10^{-2} . Область температур, в которой существуют смектические фазы, сравнительно мала, что не позволяет существенно увеличить κ изменением температуры. Таким образом, данный эффект может наблюдаться, по-видимому, вблизи температур фазового перехода $\text{SmC}-\text{SmA}$, в том случае, если ориентационная упругость вблизи перехода становится малой.

Свойства границы частицы определяются энергией сцепления W и поверхностным натяжением σ . Если отношение W/σ изменяется с температурой, можно ожидать сложного поведения частиц [59, 60]. Ситуация, рассмотренная в данном разделе, отвечает случаю доминирования σ . Форма частиц круглая, при этом ориентация директора на границе может изменяться. В пределе малой энергии W топологические дефекты могут исчезнуть. Трансформация конфигурации директора с исчезновением дефектов может произойти на границе частиц. При большой величине W/σ ориентация директора на границе остаётся планарной, но форма капель может отличаться от круглой (см. раздел 3.4). В нашем случае отношение W/σ мало во всей исследованной области температур.

3.3. Коллективное поведение частиц, индуцированных освещением в фоточувствительных пленках

Изучено взаимодействие и самоорганизация капель, зарождающихся в плёнке из фоточувствительного вещества при её освещении. Эксперименты проведены в плёнках, приготовленных из смеси смектического C жидкого кристалла 7ГОВ и фоточувствительного красителя Азо4 (8% вес.) [265]. В эксперименте можно было регулировать количество и размер капель изменением интенсивности света, а также получать большое число частиц близких размеров, что существенно для наблюдения самоорганизации и образования двумерных упорядоченных структур.

Образование капель при освещении связано с *транс-цис* конфигурационным переходом, происходящим в фоточувствительных молекулах [265]. В основном состоянии молекулы имеют палочкообразную *транс*-форму. Такие молекулы могут образовывать смектическую фазу. При освещении светом с длиной волны < 500 нм происходит переход в изогнутую *цис*-форму. Для молекул в *цис*-форме образование ориентационно

и трансляционно упорядоченных фаз затруднено. Температура перехода в неупорядоченную фазу сдвигается в область меньших температур, что приводит к зарождению в плёнке капель изотропной жидкости [265]. Для освещения использовался белый свет лампы микроскопа. Типичная интенсивность освещения составляла $0.1\text{--}1\text{ мВт/мм}^2$.

При освещении светом большой интенсивности в плёнке наблюдалось непрерывное образование капель изотропной жидкости. Рисунок 3.14 иллюстрирует результат освещения центральной части плёнки. В освещенной области зарождается большое число капель. Капли распределены нерегулярным образом, могут двигаться и сливаться, образуя частицы большего размера, что, в конце концов, приводит к разрушению плёнки. При постоянном освещении меньшей интенсивности капли могут существовать в плёнке в течение длительного времени. По-видимому, молекулы фоточувствительного вещества в *цис*-форме в основном концентрируются внутри капель, при этом образовавшиеся капли стабильны. Если интенсивность освещения уменьшается ниже порогового значения, происходит переход в смектическую фазу и капли исчезают в течение нескольких секунд.

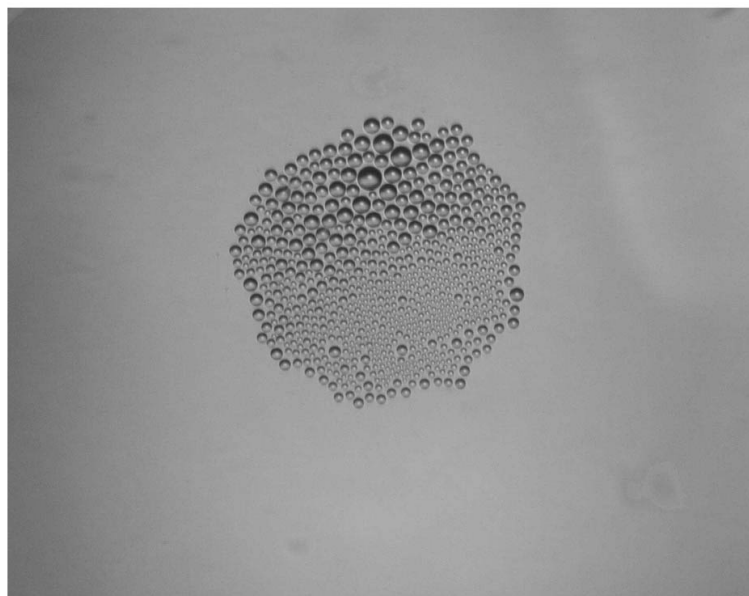


Рис. 3.14. Капли, образовавшиеся при освещении центральной части плёнки. $T = 94^\circ\text{C}$. Горизонтальный размер фотографии около 860 мкм. Из работы [266].

При постоянном освещении, позволяющем поддерживать число и размер капель неизменным, изучено их коллективное поведение. При высокой плотности капель в плёнке наблюдалось образование двумерной упорядоченной гексагональной структуры

(рис. 3.15(a)). Гексагональное упорядочение могло наблюдаться в широком диапазоне размеров капель (диаметр капель составлял от 8 до 20 микрон).

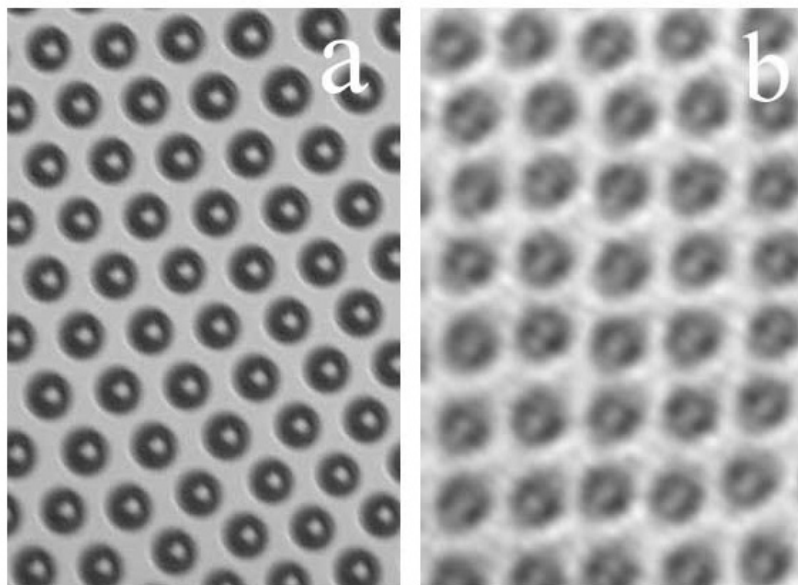


Рис. 3.15. Гексагональная и квадратная структура из капель, образованных в результате освещения. $T = 91^\circ\text{C}$. Горизонтальный размер фотографий около 115 мкм (a) и 40 мкм (b). Из работы [266].

Для различных диаметров частиц в двумерной структуре был измерен период гексагональной структуры. Результаты измерения представлены на рисунке 3.16. Для гексагональных структур наблюдается близкая к линейной зависимость между межчастичным расстоянием a и диаметром капель d . Гексагональная структура образуется при большой концентрации частиц. При малой концентрации частиц образования упорядоченных структур из частиц достаточно большого размера $d > 10$ мкм не наблюдалось. Ситуация существенно отличается от самоорганизации частиц, взаимодействующих посредством деформации внутрислоевого поля молекулярного упорядочения, как для диполь-дипольного, так и для квадруполь-квадрупольного взаимодействия. В нашем случае образование связанных пар из частиц относительно большого размера ($d > 10$ мкм) не наблюдается. Когда изолированные частицы достаточно большого размера, двигаясь в плёнке, приближаются друг к другу, частицы отталкиваются. В данном случае капли зарождаются в плёнке при высокой температуре, когда внутрислоевая анизотропия мала. Следовательно, образование двумерных структур из частиц в данном случае вызвано другими причинами.

В большинстве теоретических работ, посвященных межчастичному взаимодей-

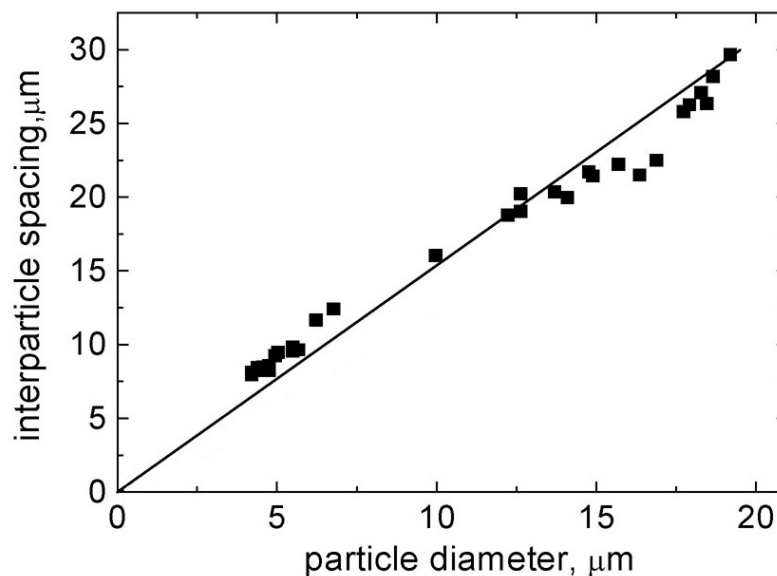


Рис. 3.16. Межчастичное расстояние в двумерной гексагональной структуре в зависимости от диаметра частиц. $T = 91^\circ\text{C}$. Из работы [266].

ствию в двумерной жидкокристаллической среде (плёнке), рассматривавшийся механизм взаимодействия связан с деформацией поля молекулярного упорядочения в плоскости плёнки. Однако наличие частиц также приводит к деформации молекулярных слоёв и плёнки в целом [267]. Межчастичное взаимодействие, осуществляющееся посредством деформации слоёв, рассматривалось для точечных и стержневидных частиц [268, 269]. Некоторые результаты можно применить для частиц произвольной формы. Эффективные межчастичные взаимодействия увеличиваются с увеличением концентрации частиц; взаимодействие на больших расстояниях соответствует притяжению [268, 269]. Возможно, что доминирующее взаимодействие, ответственное за образование гексагональной структуры, связано с деформацией плёнки и с непарным межчастичным взаимодействием. Другим доводом в пользу взаимодействия, связанного с деформацией молекулярных слоёв, является взаимодействие частиц с дислокациями, индуцирующими изгиб молекулярных слоёв.

Для частиц малых размеров ($d < 8$ мкм) было обнаружено отличное поведение. В ряде случаев наблюдалась практически квадратная решётка из капель (рис. 3.15(b)). Капли малого размера могут образовывать линейные цепочки (рис. 3.17(a)), в то время как капли больших размеров цепочек не образуют. Можно предположить, что образование практически квадратной структуры из капель в фотоактивной плёнке связано с вкладом в межчастичное взаимодействие энергии деформации молекулярного поля

в плоскости плёнки. Трансформации между квадратной и гексагональной структурами не наблюдалось, что может быть связано с низкой индивидуальной подвижностью капель.

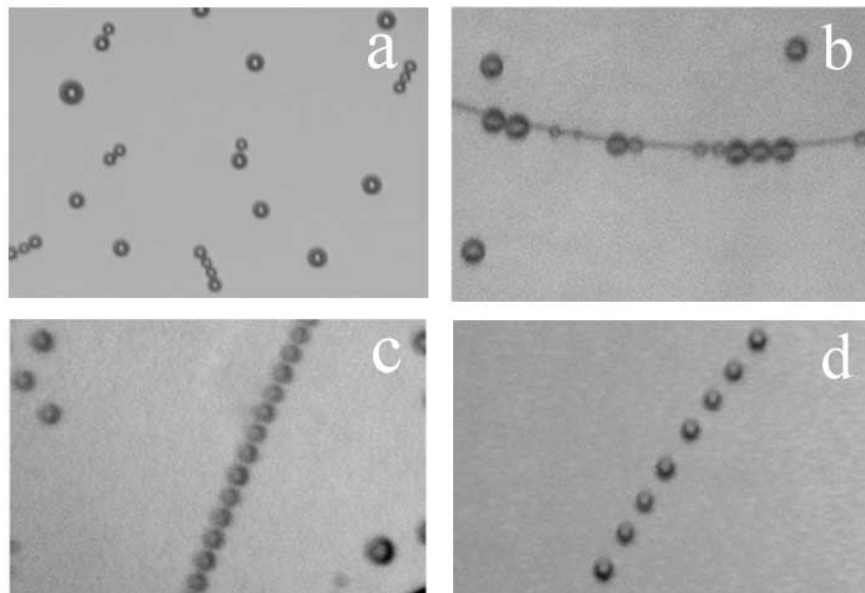


Рис. 3.17. Линейные цепочки, образованные маленькими каплями (а). Капли, локализованные вдоль краевых дислокаций (b–d). $T = 92^\circ\text{C}$ (a), $T = 91.5^\circ\text{C}$ (b), $T = 90.5^\circ\text{C}$ (c,d). Горизонтальный размер фотографий около 200 мкм. Из работы [266].

Капли эффективно взаимодействуют с дислокациями. На рисунке 3.17(b–d) приведены фотографии смектических плёнок, в которых присутствуют дислокации. Капли локализуются на краевых дислокациях и могут образовывать цепочки с периодическим расположением капель вдоль дислокации (рис. 3.17(c–d)). Линия между двумя участками плёнки различной толщины соответствует краевой дислокации в плёнке [270]. На рисунке 3.18 схематически показана капля, локализованная на краевой дислокации. Справа и слева от капли плёнка имеет разную толщину (число смектических слоёв отличается). Из-за поверхностного упорядочения на границе капли с воздухом образуется смектическая прослойка толщиной порядка корреляционной длины смектического упорядочения. Сдвиг центра капли относительно линии дислокации на рис. 3.17(b) может быть связан с различной величиной линейного натяжения границы капля-плёнка для плёнки двух толщин [258]. Непосредственно после зарождения капли могут располагаться на различных расстояниях вдоль дислокации (рис. 3.17(b)). Более типичной, однако, является ситуация, когда через некоторое время капли образуют цепочку вдоль

дислокации с практически равными межчастичными расстояниями, которые зависят от плотности (концентрации) капель (рис. 3.17(d)). Это означает, что между каплями в направлении, параллельном дислокации, существует отталкивание.

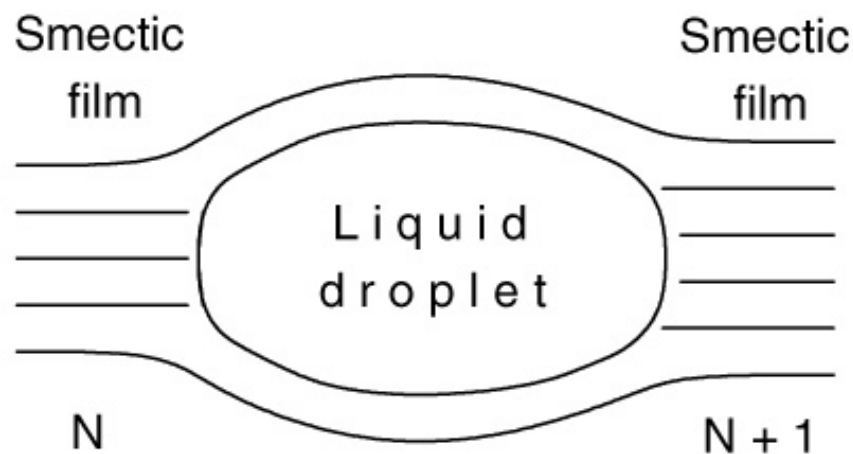


Рис. 3.18. Схематическое изображение капли в области краевой дислокации. Линия дислокации перпендикулярна плоскости рисунка. Справа и слева плёнка имеет разное число молекулярных слоёв. Из работы [266].

Локализация капель в области дислокации, по-видимому, связана с уменьшением энергии деформации системы. В нематиках аналогичная причина вызывает миграцию и скопление частиц на границе доменов [56, 271]. В нашем случае при освещении можно приготовить капли близких размеров, что позволило наблюдать образование периодических структур вдоль дислокационных линий. Причина эффективной локализации капель на дислокациях может быть понята следующим образом. Когда на дислокации располагается капля изотропной жидкости (рис. 3.18), для участка дислокации, находящегося внутри капли, часть линейного натяжения, связанная с энергией ядра дислокации, исчезает, так как внутри капли отсутствует смектическое упорядочение. Энергия дислокации на единицу длины $\gamma = \varepsilon + \varepsilon_C$ состоит из двух частей: упругой энергии ε и энергии ядра дислокации ε_C [1]. Энергия $E = -\gamma L$ может рассматриваться в качестве оценки энергии связи капли и дислокации, где L — длина участка дислокации, занятого («вырезанного») каплей. Эту энергию можно оценить, используя значения величин $\gamma/b \sim 10^{-3}$ Н/м [270], b — вектор Бюргерса дислокации, $b \sim 3$ нм. Для капли диаметром 5 мкм энергия E составляет около 10^{-17} Дж. Эта величина существенно превышает kT , поэтому смещение капли в направлении перпендикулярно линии дислокации из-

за тепловых флуктуаций должно быть мало. Однако при высокой температуре вблизи перехода второго рода смектик-нематик модуль упругости B и соответственно ε и ε_C стремятся к нулю [270] и флуктуации могут стать существенными.

3.4. Форма капель нематика в смектических плёнках при высокой температуре и их самоорганизация

В предыдущих разделах рассмотрено поведение частиц круглой формы. Нами обнаружено, что форма капель в смектических плёнках может существенно отличаться от круглой. Исследования проведены в плёнках смектика C , приготовленных из нехирального вещества ДОБА2 (см. раздел 2.1). Исследовались толстые плёнки ($L > 0.5$ мкм). Ориентация $\mathbf{c}$ -директора на границе капель параллельна границе. Исследовались капли квадрупольного типа. Топологические дефекты с зарядом $S = -1/2$ расположены на двух полюсах капель. Обнаружено, что форма капель в исследованных плёнках зависит от их размера и температуры. Капли большого размера ($D > 25$ мкм) при низкой температуре имеют практически круглую форму. У капель малого размера форма может заметно отличаться от круглой вблизи температуры утоньшения плёнки (рис. 3.19). Капли имеют удлинённую форму. Топологические дефекты располагаются на большой оси капли. Если поле $\mathbf{c}$ -директора в плёнке ориентировано, капли образуют линейные цепочки и более сложные упорядоченные структуры (рис. 3.19(b)). На рисунке 3.20(a) показана зависимость отношения длин большей и меньшей осей капли H/h от H . При уменьшении размера капель отношение H/h увеличивается. Ориентация $\mathbf{c}$ -директора на границе капель при этом остаётся параллельной границе, что соответствует сильному сцеплению.

Форма капель зависит от соотношения между упругой энергии директора и поверхностной энергии. Для случая, когда директор параллелен границе капель, можно ожидать, что капли будут удлиняться в направлении, параллельном директору, что позволит уменьшить энергию деформации директора. Этот эффект может быть особенно существенным для капель малых размеров. Ранее образование вытянутых капель наблюдалось для жидких кристаллов на основе вируса табачной мозаики, V_2O_5 и т. п. [273–275]. Есть, однако, ряд существенных отличий между этими системами и смектическими плёнками. Так, анизотропные частицы V_2O_5 (тактоиды) образовывались в изотропной среде, поэтому ориентационная упругая деформация существовала только внутри частиц. В нашем случае упругая деформация присутствует как внутри частиц,

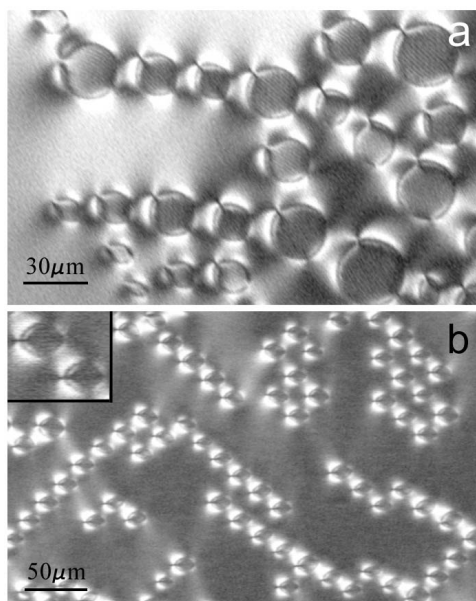


Рис. 3.19. Зависимость формы капель от их размера. Большие капли имеют практически круглую форму. Маленькие капли имеют удлинённую форму (а). Капли длиной около 14 мкм и отношением осей H/h около 1.5 (b). Вдали от капель *c*-директор ориентирован в горизонтальном направлении. Удлиненные капли образуют цепочки и двумерные кластеры с ромбической структурой. На вставке показаны с большим увеличением две удлиненные капли. $T = 116^\circ\text{C}$. Из работы [272].

так и в плёнке вне частиц. Тактоиды являются трёхмерными объектами, а в нашем случае мы имеем дело с каплями в двумерных плёнках. Размер тактоидов в экспериментах не был достаточно большим, чтобы наблюдать сферические частицы [276–279]. В наших экспериментах наблюдался переход от сильно вытянутых капель к каплям круглой формы (рис. 3.20(a)).

При высокой температуре в толстых плёнках наблюдалась трансформация формы и у больших частиц. Капли становятся веретенообразными, на концах капли образуются два выступа (рис. 3.21). Образование веретенообразных капель наблюдалось в узком температурном интервале ($\sim 0.01^\circ\text{C}$) вблизи температур утоньшения плёнок. Веретенообразная капля и конфигурация директора вблизи капли и внутри неё схематически показаны на рис. 3.22. На обеих сторонах капли наблюдается планарная ориентация директора. У больших капель при высокой температуре две поверхности становятся практически плоскими. В этом случае внутри капель в поляризованном свете наблюдается типичная нематическая текстура (рис. 3.21). Ранее веретенообразные капли наблюдались в ленгмюровских плёнках [280–282]. Эти капли имели дипольную симметрию и

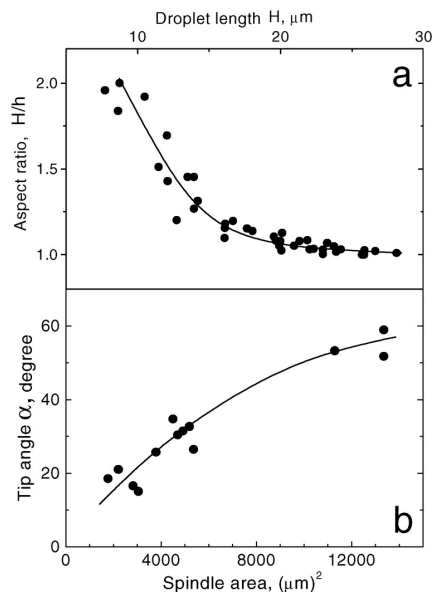


Рис. 3.20. Зависимость отношения длин полуосей H/h от длины большей оси нематической капли (а). Зависимость угла на конце веретенообразной капли от её площади (б). Из работы [272].

один выступ. В нашем случае форма веретенообразных капель существенно отличается из-за исходной квадрупольной симметрии капель. Как у вытянутых, так и у круглых капель на поверхности появляются два выступа в местах, где находятся топологические дефекты. На рисунке 3.20(б) показана зависимость угла α на конце веретенообразной капли от её площади. С уменьшением размера капель α становится меньше (выступы заостряются). Веретенообразная форма и выступы на поверхности уменьшают упругую энергию директора как внутри, так и вне капель (рис. 3.22(б,с)).

Равновесная форма капель определяется минимумом энергии системы. Энергия состоит из упругой энергии F_E и поверхностной энергии границы раздела между каплей и плёнкой F_S . Упругая энергия в свою очередь состоит из энергии деформации **с**-директора возле частиц и нематического директора внутри капель. Поверхностная энергия включает в себя поверхностное натяжение и энергию сцепления директора с границей раздела. Энергия сцепления может быть описана с помощью потенциала Рапини [21]. В наших экспериментах отклонения ориентации **с**-директора на границе от планарной не наблюдалось. Даже при высокой температуре ситуация соответствует сильному сцеплению. Рассмотрим теперь относительную величину F_E и F_S . В двумерной плёнке упругая энергия F_E логарифмически зависит от размера частиц R [15, 67], в то время как поверхностная энергия пропорциональна R . Для больших частиц доминирует

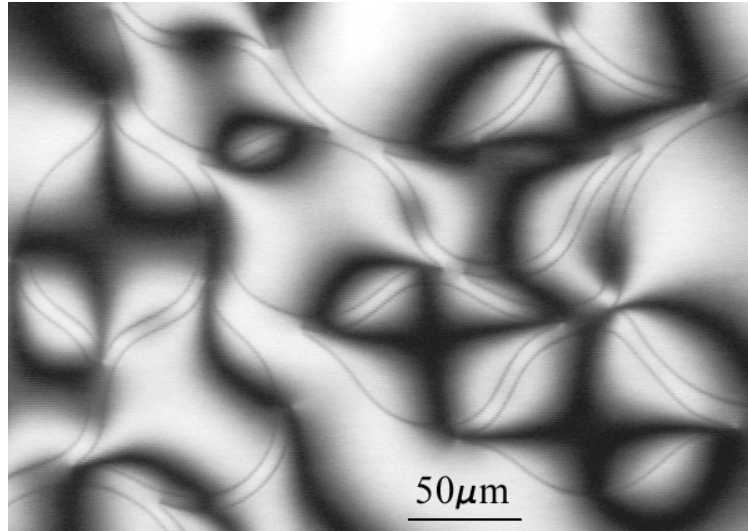


Рис. 3.21. Веретенообразные капли в плёнках, образовавшиеся при высокой температуре. На поверхности капли образуются два выступа. Чем меньше площадь капли, тем сильнее её форма отличается от круглой. Фотография снята в отражённом свете при скрещенных поляризаторе и анализаторе. Из работы [272].

поверхностная энергия, поэтому частицы имеют практически круглую форму, что позволяет минимизировать длину границы раздела. Для малых частиц большая кривизна поверхности приводит к большой упругой энергии директора. Отношение упругой энергии к длине поверхности раздела увеличивается с уменьшением размера частиц [15, 67], поэтому капли малого размера имеют вытянутую форму. Конкуренция упругой и поверхностной энергии приводит к трансформации формы капель при высокой температуре. Рассмотрим факторы, влияющие на величину F_E и F_S . Ориентационные упругие константы смектика могут быть выражены через трехмерные нематические упругие константы [224]. Вблизи перехода в нематическую фазу можно ожидать незначительного изменения их величин. Упругая энергия нематика внутри капель также слабо зависит от температуры. Энергия же границы раздела между смектической и нематической фазами, напротив, при высокой температуре может заметно уменьшаться (и даже становиться практически нулевой при переходе, близком к переходу второго рода). Увеличение длины границы капли, сопровождаемое уменьшением упругой энергии, оказывается поэтому энергетически выгодным.

Наши экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретическими расчётами [283]. Для случая сильного сцепления форма капель определяется безразмерным отношением $\sigma = R\gamma/K$, где γ — энергия границы капли (линейное натяжение),

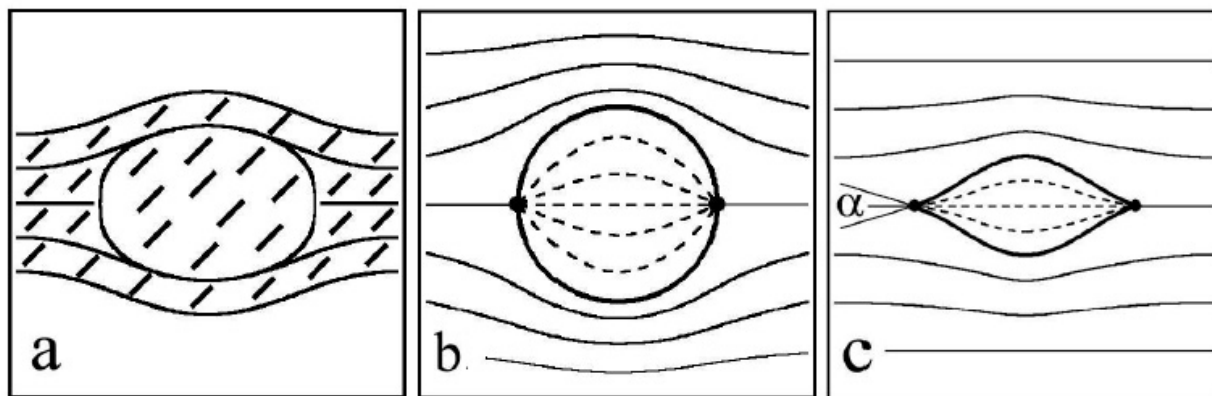


Рис. 3.22. (а) Схематическое изображение капли в смектической плёнке в плоскости, перпендикулярной смектическим слоям. (б) Круглая капля в плёнке, вид сверху на плоскость слоёв. (с) Схематическое изображение веретенообразной капли. Величина угла α зависит от размера капли. Сплошными линиями на (b,c) показана ориентация директора возле капель, пунктирными линиями — ориентация директора внутри капель. Из работы [272].

K — ориентационная упругая константа [283]. Сравнение экспериментальных данных с результатами численных расчётов [283] позволяет оценить отношение $\gamma/K \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$. Используя значение ориентационной упругой константы 10^{-6} эрг/см , получаем энергию границы капли на единицу толщины $\gamma \approx 0.1 \text{ эрг/см}^{-2}$. Теория [283] также предсказывает нестабильность эллиптической формы капель для $\sigma < 11/3$. Эта нестабильность может приводить к образованию капель другой формы, в частности, веретенообразных [283]. Следует подчеркнуть, что в теории [283] рассматривались изотропные частицы. Поведение нематических капель может быть более сложным, поскольку следует учитывать деформацию поля директора внутри капли. Поэтому величины γ/K и γ , определённые из эксперимента, следует рассматривать как оценки. В относительную величину упругой и поверхностной энергии может также давать вклад различие между упругими константами продольного и поперечного изгиба.

Основные результаты данной главы заключаются в следующем:

1. Исследована самоорганизация дипольных частиц с дефектом на их границе в свободно подвешенных полярных смектических плёнках. В полярных плёнках топологический дефект может располагаться как в плёнке рядом с частицей, так и на границе частицы и плёнки. Показано, что межчастичное расстояние различно в структурах, образованных дипольными частицами с топологическим дефектом в плёнке и на границе частицы.

2. Показано, что при образовании капель получают дипольные капли с дефектом на их границе. Дипольные капли с топологическим дефектом в плёнке могут образовываться из свободных частиц с топологическим зарядом $+1$ и топологических дефектов с зарядом -1 .
3. Обнаружено, что топологический дефект может находиться на различных расстояниях от частицы и перемещаться из плёнки на границу частицы, что приводит к заметному изменению равновесных межчастичных расстояний в структурах, образованных частицами. Дано объяснение обнаруженному эффекту.
4. Изучено поведение частиц некруглой формы в смектических плёнках, зависимость формы от размера капель.
5. В свободно подвешенных смектических плёнках получены новые, не наблюдавшиеся ранее структуры из частиц, в том числе двумерные структуры с гексагональным и квадратным упорядочением. Изучена зависимость периода структур от размера частиц.

ГЛАВА 4 Трансформация межчастичного взаимодействия и структур из частиц в смектических плёнках

В данной главе описаны результаты по управлению взаимодействием частиц в жидкокристаллических плёнках. Обнаружено, что хиральность приводит к кардинальному изменению межчастичных взаимодействий. В полярных смектических плёнках получены частицы с различным вкладом дипольного и квадрупольного взаимодействия в общее взаимодействие частиц.

4.1. Зависимость конфигурации *c*-директора и межчастичного взаимодействия от хиральности жидкокристаллической среды

Возможность изменять взаимодействие между частицами в жидкокристаллической среде была одной из целей исследований. Обнаружено, что в полярных плёнках, образованных хиральным жидким кристаллом, конфигурация поля молекулярного упорядочения, а, следовательно, межчастичное взаимодействие и коллективное поведение частиц зависит от хиральности. Измерения проведены в плёнках, приготовленных из хирального изомера, неполярных плёнках из рацемической смеси изомеров противоположного знака, а также из смесей с различной концентрацией изомеров. Использование смесей изомеров одного и того же вещества позволило непосредственно исследовать зависимость конфигурации от хиральности, исключив влияние химической структуры различных веществ.

Капли с нулевым топологическим зарядом

Начнём рассмотрение с изучения частиц и связанных с ними дефектов с нулевым суммарным топологическим зарядом. На рисунке 4.1 приведены фотографии капель в неполярных плёнках 11BSMHOV (рацемическая смесь изомеров (a,b)) и в плёнках с большой величиной поляризации (хиральный изомер (c,d)). В неполярных плёнках образуются капли с квадрупольной конфигурацией поля *c*-директора (рис. 4.1(a,b)). На границе капель находятся два топологических дефекта с зарядом $S = -1/2$ на противоположных полюсах частицы. В полярных плёнках, образованных хиральным изомером, конфигурация *c*-директора у капель дипольная (рис. 4.1(c,d)). На границе капель находится один топологический дефект с зарядом $S = -1$. В плёнках с ориентированным магнитным полем *c*-директором (рис. 4.1(b)) у частиц с квадрупольной конфигурацией линия, соединяющая топологические дефекты с зарядом $S = -1/2$, ориентирована параллельно *c*-директору вдали от частиц. У частиц с дипольной конфигурацией

(рис. 4.1(d)) топологический дипольный момент частиц ориентирован перпендикулярно **c**-директору вдали от частиц. В плёнке с однородной ориентацией директора направление топологического дипольного момента у всех частиц на рис. 4.1(d) одно и то же (топологический дефект располагается с одной стороны от частиц). Это означает, что направление поворота **c**-директора на границе частиц у всех частиц одно и то же. Изменение ориентации **c**-директора в плёнке на противоположное (например, при изменении направления электрического поля, приложенного к плёнке) приводит к повороту топологического диполя на 180° . В плёнках, в которых **c**-директор не ориентирован и имеет разное направление в различных участках образца, частицы ориентируются в соответствии с ориентацией **c**-директора в области, где находится частица (рис. 4.1(a)).

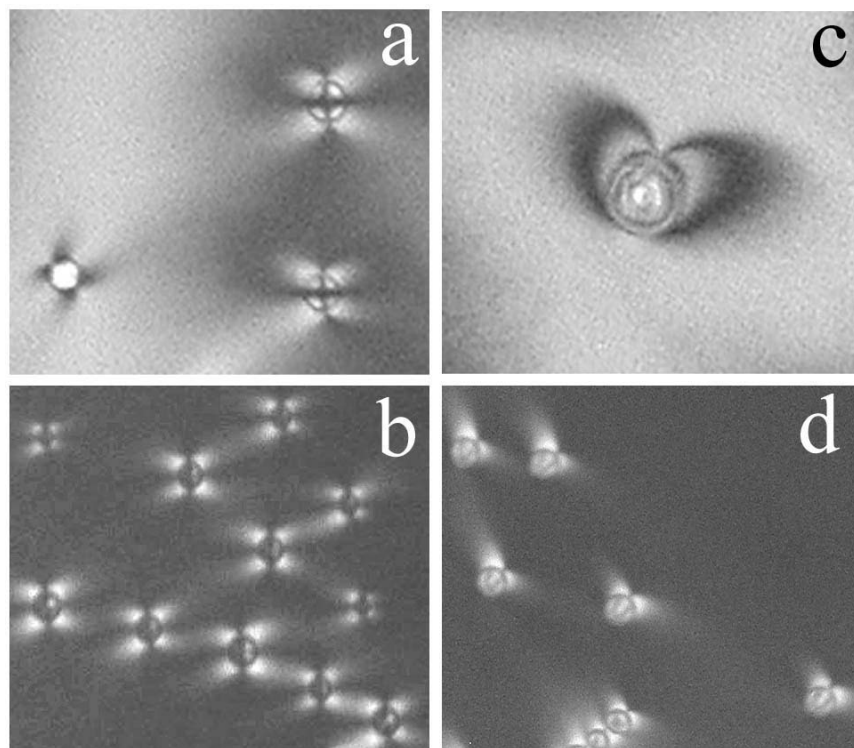


Рис. 4.1. Частицы в неполярных плёнках (a,b) и полярных плёнках (c,d). Плёнки приготовлены из рацемической смеси изомеров 11BSMHOВ (a,b), хирального 11BSMHOВ (c) и хирального 9BSMHOВ (d). На фото (b) **c**-директор вдали от частиц ориентирован вертикально магнитным полем 2 кЭ. Фото (a–c) сделаны в отражённом свете при скрещенных поляризаторе и анализаторе, фото (d) — при раскрещенных поляризаторах. Горизонтальный размер фотографий (a,b,d) 234 мкм, фото (c) 154 мкм. $T_C = 106.5^\circ\text{C}$, $T = 107^\circ\text{C}$ (a,b); $T_C = 106.4^\circ\text{C}$, $T = 107^\circ\text{C}$ (c); $T = 105^\circ\text{C}$ (d). Из работы [284].

На рис. 4.2 показано распределение **c**-директора возле частиц с дипольной и квадрупольной конфигурацией. Ориентация **c**-директора (угол φ) определяется выражени-

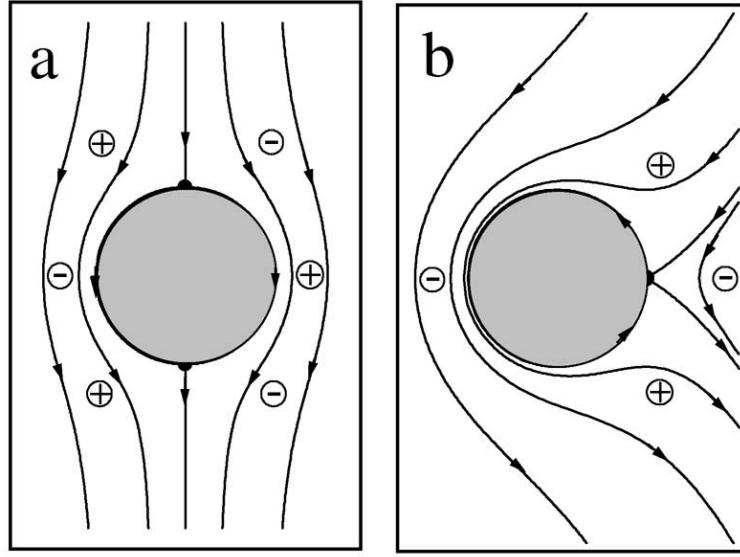


Рис. 4.2. Ориентация $\mathbf{c}$ -директора возле частиц: (а) частица с квадрупольной симметрией упругой деформации поля $\mathbf{c}$ -директора; (б) частица с дипольной конфигурацией. На рисунке указаны электрические заряды, возникающие из-за деформации поляризации. Из работы [284].

ем (3.1) и представляет собой суперпозицию конфигураций, создаваемых реальными и виртуальными топологическими зарядами. Силовые линии поля $\mathbf{c}$ -директора (рис. 4.2) рассчитаны численным интегрированием уравнения

$$\frac{dy}{dx} = \tan \varphi. \quad (4.1)$$

Образование двух типов конфигураций (квадрупольной и дипольной) может быть связано со следующими причинами. При квадратичном виде упругой энергии (1.3) и жестких граничных условиях на границе частицы минимуму энергии соответствует квадрупольная конфигурация с двумя дефектами с зарядом $S = -1/2$ на противоположных полюсах частицы. Поворот $\mathbf{c}$ -директора по часовой стрелке и против часовой стрелки имеют одинаковую энергию. В полярных плёнках из-за пониженной симметрии к упругой энергии следует добавить дополнительное слагаемое, пропорциональное $\lambda(\nabla \times \mathbf{c})_z$. Это линейное слагаемое в полярных плёнках (хиральная асимметрия) является инвариантом, поскольку как ∇ , так и $\mathbf{c}$ изменяют знак при зеркальном отражении [234, 238, 285]. Ли-

нейный член делает более выгодным одно направление поворота **c**-директора (по часовой стрелке или против часовой стрелки). Симметричная квадрупольная конфигурация может оказаться нестабильной. При большой хиральности будет выгодно образование дипольной конфигурации с топологическим дефектом с зарядом $S = -1$.

Другой причиной, приводящей к нестабильности квадрупольной конфигурации в полярных плёнках, может быть электростатическое взаимодействие между поляризационными зарядами. В полярном SmC^* деформация **c**-директора приводит к появлению электрических зарядов $\rho = -\nabla P$ [224]. Взаимодействие поляризационных зарядов может влиять на положение точечных дефектов. Влияние поляризационных зарядов на эффективную внутрислоевую ориентационную упругость плёнок обсуждается в Главе 7. Локализация зарядов противоположного знака, связанных с деформацией поля **c**-директора, схематически показана на рис. 4.2. При достаточно большой величине электростатического взаимодействия квадрупольная структура может стать нестабильной. Частица в полярной среде может представлять собой не только топологический диполь, но и электрический диполь (рис. 4.2(b)).

Топологические дефекты и частицы с $S = \pm 1$

Рассмотрим теперь топологические дефекты и частицы (нематика или холестерика) с ненулевым топологическим зарядом. На рис. 4.3(a) и 4.4(a) приведены фотографии точечных топологических дефектов в неполярной плёнке SmC и полярной плёнке SmC^* . Ориентация **c**-директора вокруг дефектов существенным образом отличается. Распределение ориентации директора можно определить, комбинируя наблюдения в скрещенных и слегка раскрещенных поляризаторах. Оба дефекта на рис. 4.3(a) и рис. 4.4(a) имеют топологический заряд $S = +1$. В неполярной плёнке ориентация **c**-директора вокруг дефекта круговая (рис. 4.3(c)), в полярной плёнке ориентация радиальная (рис. 4.4(c)). Обе конфигурации являются топологически эквивалентными и могут быть преобразованы друг в друга непрерывным поворотом ориентации директора на 90° . В плёнке реализуется конфигурация, соответствующая минимуму энергии. В неполярной плёнке вокруг дефекта реализуется деформация продольного изгиба ($K_B < K_S$), в полярной плёнке деформация поперечного изгиба ($K_B > K_S$).

В центре топологических дефектов при нагреве могут зарождаться капли (см. Главу 3). Планарные граничные условия на поверхности частиц делают частицы топологически эквивалентными топологическим дефектам с зарядом $S = +1$. Важной разницей между дефектом и частицей микронных размеров является наличие поверхностной

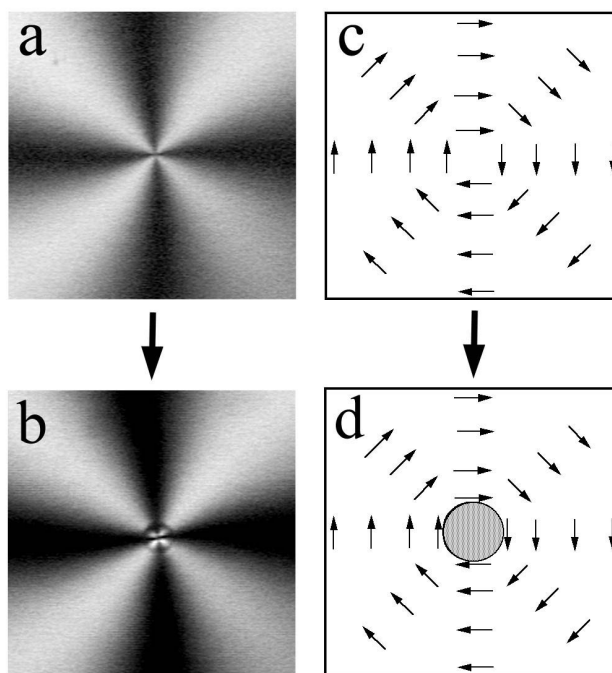


Рис. 4.3. Точечный топологический дефект с топологическим зарядом $S = +1$ в неполярной плёнке из нехирального жидкого кристалла ДОБА2 (а), $T = 112^\circ\text{C}$. Плёнка после зарождения в дефекте капли (b) $T = 115^\circ\text{C}$. Распределение ориентации $\mathbf{c}$ -директора возле дефекта (с) и возле капли (d).

энергии. Равновесная текстура $\mathbf{c}$ -директора теперь определяется минимумом упругой, электростатической и поверхностной энергии. В нашем случае при низкой температуре для ориентации директора на границе реализуются планарные граничные условия, что соответствует круговой ориентации $\mathbf{c}$ -директора. Таким образом, в неполярных плёнках зарождение капель не изменяет ориентацию $\mathbf{c}$ -директора (рис. 4.3(b,d)) и не увеличивает упругую энергию плёнки. В полярных плёнках ориентация $\mathbf{c}$ -директора возле дефектов радиальная, но на границе частиц при низкой температуре (вблизи температуры рождения капель), как и в неполярных плёнках, планарная. Конкуренция между предпочтительными ориентациями $\mathbf{c}$ -директора на границе частиц и в объёме приводит к изменению конфигурации директора. На некотором расстоянии от частиц ориентация $\mathbf{c}$ -директора остаётся близкой к радиальной (деформация поперечного изгиба), поскольку эффективная константа ориентационной упругости для продольного изгиба больше, чем для поперечного изгиба. Вблизи от частиц ориентация $\mathbf{c}$ -директора становится круговой. Возле частицы образуется переходный участок со спиральной ориентацией $\mathbf{c}$ -директора (рис. 4.4(b,d)).

Существенно более сложное и нетривиальное поведение наблюдается при рожде-

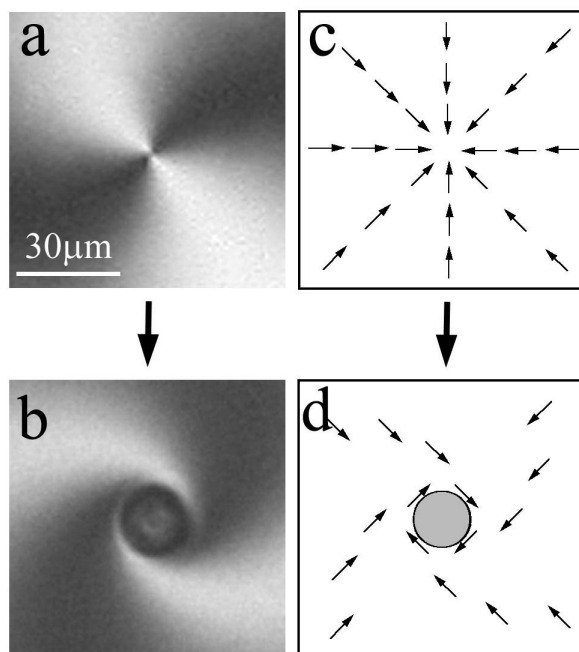


Рис. 4.4. Точечный топологический дефект с топологическим зарядом $S = +1$ в сегнетоэлектрической плёнке из хирального изомера 9BSMHOV (a), $T = 104^\circ\text{C}$. Плёнка после зарождения в дефекте капли (b), $T = 105^\circ\text{C}$. Распределение ориентации $\mathbf{c}$ -директора возле дефекта (c) и возле капли (d). Фотографии сняты в деполяризованном свете.

нии капли, индуцированном топологическим дефектом с зарядом $S = -1$ [180, 259]. В рассмотренном ранее случае ориентация директора на границе капли совпадала с ориентацией в дефекте зарядом $S = +1$, причём радиальная ориентация может перейти в круговую без изменения знака и величины топологического заряда. Ситуация для дефектов с зарядом $S = -1$ существенно отличается. На рис. 4.5(a) приведена фотография топологического дефекта. Как видно, ориентация директора в дефекте (рис. 4.5(d)) не может трансформироваться в ориентацию на границе капли из-за топологического запрета. Для сохранения общего топологического заряда капля рождается вместе с ещё одним топологическим дефектом с зарядом -1 . Образуется конфигурация из капли с планарными граничными условиями и двух дефектов с противоположных сторон капли. При этом оба дефекта могут располагаться на границе капли (рис. 4.5(b)) или один из дефектов может отойти от границы частицы (рис. 4.5(c)). Следует подчеркнуть, что конфигурация на рис. 4.5(b,c) кардинально отличается от квадрупольной конфигурации (рис. 4.1(a,b)). В случае квадрупольной конфигурации топологические заряды дефектов равны $-1/2$, суммарный топологический заряд капли и дефектов нулевой. В данном

случае топологический заряд каждого дефекта -1 . Таким образом, общий топологический заряд системы не 0, а -1 , как и в первоначальном состоянии (рис. 4.5(a)).

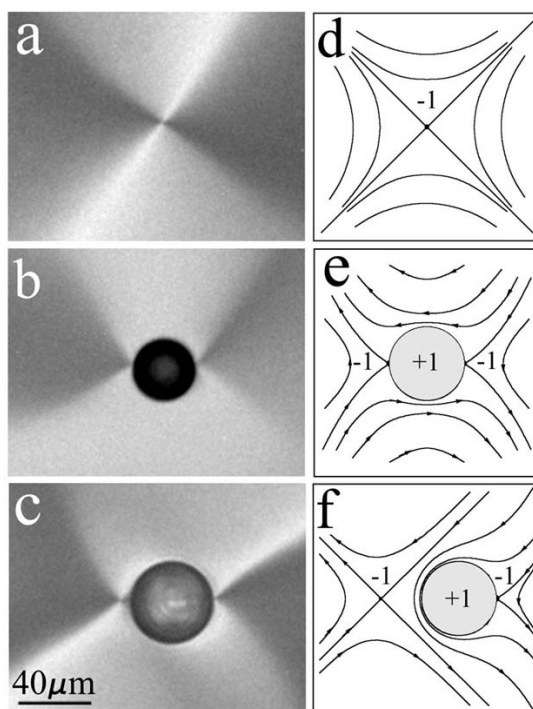


Рис. 4.5. Топологический дефект с зарядом $S = -1$ в плёнке 9BSMHOV (a). Капли, зародившиеся в топологическом дефекте (b,c). Каплю сопровождают два дефекта с топологическим зарядом $S = -1$. На границе частицы могут располагаться оба дефекта (b) либо один из дефектов (c). Фотографии сделаны в отражённом свете при раскрещенных поляризаторе и анализаторе. $T = 104^\circ\text{C}$ (a), $T = 106^\circ\text{C}$ (b), $T = 105^\circ\text{C}$ (c). Распределение ориентации $\mathbf{c}$ -директора схематически показано на (d,e,f). Из работы [259].

С использованием смесей изомеров различной концентрации исследована зависимость конфигурации директора от поляризации (и хиральности). В плёнках, образованных хиральным изомером с поляризацией ~ 40 нКл/см², как указывалось ранее, конфигурация $\mathbf{c}$ -директора у частиц дипольная (рис. 4.1(c,d)). Такая чисто дипольная конфигурация $\mathbf{c}$ -директора наблюдалась у частиц в плёнках с большой поляризацией и при низкой температуре. Переход от дипольной к квадрупольной конфигурации происходит при изменении поляризации жидкого кристалла. На рисунке 4.6(a) приведена фотография частицы в плёнке, приготовленной из жидкого кристалла с поляризацией 4 нКл/см². Частица вместе с дефектом имеет промежуточную структуру между чисто дипольной и квадрупольной; на границе частицы находятся два дефекта с топологическим зарядом $S = -1/2$ (рис. 4.6(b)).

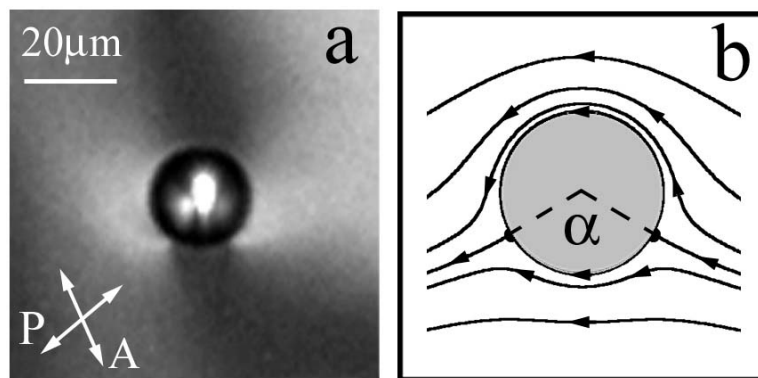


Рис. 4.6. Фотография капли в плёнке из смеси полярных изомеров 11BSMNOB (а). Частица имеет промежуточную конфигурацию $\mathbf{c}$ -директора между дипольной и квадрупольной. Поляризация плёнки 4 нКл/см^2 . $T = 109^\circ\text{C}$. Фотография сделана в отражённом свете. Ориентация поляризатора P и анализатора A показана на фотографии. Ориентация поля $\mathbf{c}$ -директора возле капли схематически изображена на рисунке (b). Из работы [255].

Зависимость структуры топологических диполей от размера частиц

Обнаружено, что при малой поляризации конфигурация $\mathbf{c}$ -директора зависит от размера капель. На рисунке 4.7 показана зависимость угла α между двумя дефектами на границе капли (рис. 4.6(b)) от ее размера. Угол α возрастает с уменьшением размера капель R . При этом для частиц достаточно малого размера ($\approx 7 \text{ мкм}$) в полярных плёнках можно наблюдать квадрупольную конфигурацию. Обнаруженный эффект связывается с конкуренцией между квадратичной и линейной упругостью в переходной области у границы капли.

Теоретически конкуренция между квадратичной упругостью и хиральностью изучалась ранее различными методами. В частности, был произведён численный расчёт конфигурации директора у частиц с учётом конкуренции квадратичной упругости и хиральности [288]. Было показано, что конкуренция может привести к образованию промежуточной конфигурации с $0 < \alpha < 180^\circ$. Далее, в работе [289] было получено аналитическое выражение для зависимости α от размера частицы: $\tan \alpha/2 = \pi/2\lambda R$ [289]. Оба расчёта [288, 289] дают одинаковую зависимость α от размера частицы и линейной упругости для случая однородной ориентации $\mathbf{c}$ -директора вдали от частицы. Наши экспериментальные результаты (рис. 4.7) качественно согласуются с существующей моделью [288, 289] для частиц большого и промежуточного размера, однако модель не позволяет описать эксперимент для малых частиц. Согласно модели [288, 289], в пределе $R \rightarrow 0$ должны наблюдаться частицы с квадрупольной конфигурацией. В на-

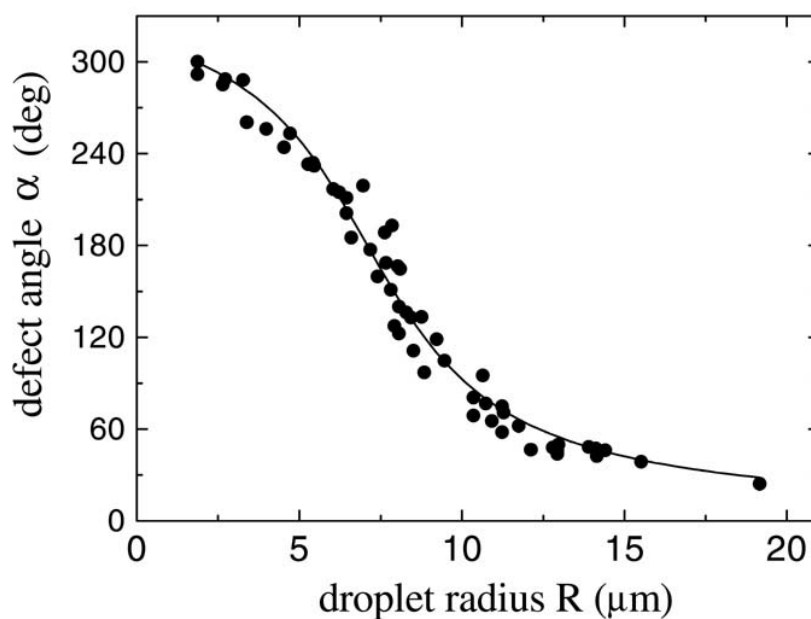


Рис. 4.7. Зависимость угла между дефектами α от размера частиц R . Кривая — подгонка экспериментальных данных зависимостью (4.3) с параметрами, приведёнными в тексте. Измерения проведены на плёнках с поляризацией 4 нКл/см². $T = 109^\circ\text{C}$. Из работы [255].

шем случае квадрупольная конфигурация наблюдалась для частиц конечного размера ($R_C \approx 7$ мкм). Согласно теории [288, 289], максимальный угол между дефектами должен составлять 180° . Для капель размера $R < R_C$ мы наблюдали конфигурации с $\alpha > 180^\circ$ (рис. 4.7).

Нетривиальное поведение частиц нами объяснено более сложной структурой частицы по сравнению со случаем, рассмотренным в работах [288, 289]. В нашей модели во внимание принимается структура переходного слоя (мениска) между каплей и плёнкой [152]. При температуре значительно выше T_C размер мениска, как правило, мал. При охлаждении плёнки до температуры, близкой к T_C , мениск увеличивается в размерах и, как правило, становится клиновидным [290]. На рисунке 4.8 приведена фотография частицы с большим мениском. На внешней границе мениска находятся два дефекта с зарядом $S = -1/2$. Внутри мениска дефекты заменяются двумя π -стенками [290]. На рисунке 4.8 эти π -стенки выглядят тёмными линиями. В стенках происходит поворот ориентации **c**-директора на 180° . Если размер мениска не превосходит размер капли, π -стенки ориентированы практически радиально. На границе мениска **c**-директор, как в плёнке, так и в мениске ориентирован параллельно границе.

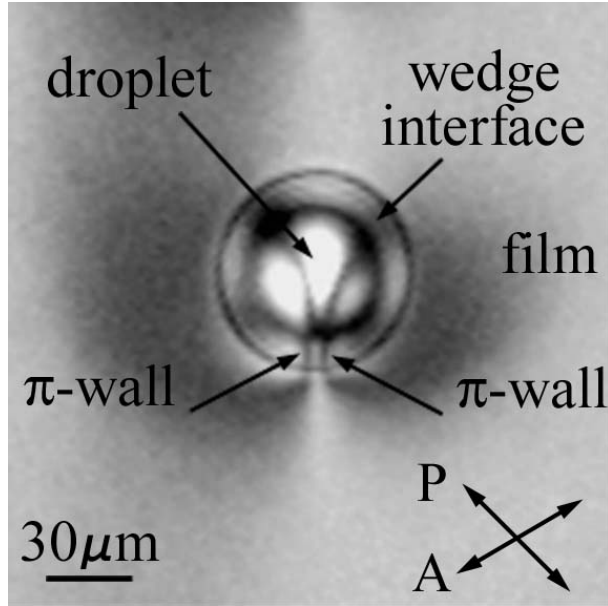


Рис. 4.8. Холестерическая капля со смектическим мениском в полярной плёнке. Две тёмные полосы в мениске — π -стенки. Фотография сделана в деполяризованном свете на плёнке 11BSMНОВ. Ориентация поляризатора P и анализатора A показана на рисунке. Поляризация смеси 4 нКл/см². $T = 108.2^\circ\text{C}$. Из работы [255].

Упругую энергию системы можно представить в виде суммы квадратичной F_q и линейной F_l упругости. Капля с мениском схематически показана на рис. 4.9. Линейная энергия F_l представляет собой полную производную и может быть записана в виде интеграла по границе плёнки, мениска и капли: $F_l = \frac{1}{2} K \lambda \int_{\Gamma} c \cdot dl dz$, где вектор dl параллелен границе капли и мениска, $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ (рис. 4.9). Здесь Γ_1 и Γ_2 — внешний и внутренний контуры на границе между плёнкой и мениском, Γ_3 и Γ_4 — внешний и внутренний контуры на границе капли. Мы рассматриваем случай однородной ориентации $\mathbf{c}$ -директора на бесконечности, что означает, что интеграл по внешней границе плёнки не зависит от α [288, 289]. После интегрирования по Γ и по z получаем

$$F_L = K \lambda (RL - HL_m)(\alpha - \pi). \quad (4.2)$$

Здесь R — радиус частицы с мениском, L_m — толщина мениска, H — его ширина, L — толщина плёнки. Для простоты форма мениска считается ступенчатой (рис. 4.9). L_m соответствует средней толщине мениска. В модели не учитывается линейная упругость холестерической фазы внутри капли. Наличие мениска приводит к более сложному выражению для F_L , чем в проведённых ранее расчётах [289].

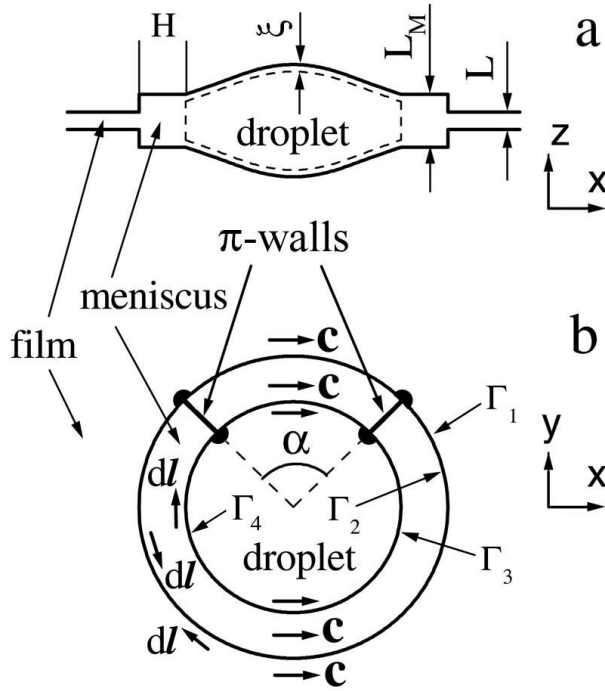


Рис. 4.9. Схематическое изображение капли с мениском в смектической плёнке. L и L_m — толщина плёнки и мениска, H — ширина мениска, ξ — смектическая корреляционная длина. Точки на рисунке (b) изображают топологические дефекты с зарядом $-1/2$ на внешней границе мениска и на внутренней границе капли. Две линии в мениске — π -стенки. Из работы [255].

Квадратичная упругая энергия F_q состоит из двух слагаемых: $F_q = F_q^f + F_q^m$, которые соответствуют энергии плёнки F_q^f и мениска F_q^m . Поскольку и внутри и снаружи сектора α ориентация $\mathbf{c}$ -директора круговая, F_q^m не зависит от положения π -стенок, то есть от α . Энергия F_q^f может быть записана в виде $F_q^f = -\pi K L \ln \sin(\alpha/2)$ [289]. Условие минимума суммарной энергии $F = F_q + F_l$ даёт

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \frac{\pi L}{2\lambda(RL - HL_m)}. \quad (4.3)$$

Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (4.3) с параметрами $HL_m/L = 7$ мкм, $\lambda = 0.5$ мкм $^{-1}$ (кривая на рис. 4.7). Учёт поверхностного упорядочения в капле и её упругой энергии не приводит к качественному изменению зависимости α от R [255]. Таким образом, мениск может играть ключевую роль в положении топологических дефектов. Из-за хиральности энергия $\mathbf{c}$ -директора и выражение (4.3) несимметричны по отношению к квадрупольной конфигурации ($\alpha = 0$), что объясняет на-

блюдавшуюся нами нетривиальную зависимость конфигурации **c**-директора от размера капель.

4.2. Трансформация топологических диполей и межчастичного взаимодействия в полярных плёнках при изменении температуры

Переориентация дипольных моментов у частиц и у структур, образованных частицами

Обнаружено, что конфигурация **c**-директора возле частиц и межчастичное взаимодействие в полярных плёнках могут кардинальным образом трансформироваться при высокой температуре. Проведены детальные исследования обнаруженной трансформации поля молекулярного упорядочения вблизи дипольных частиц с топологическим дефектом на границе. Измерения проведены на хиральных веществах 11BSMНОВ и 9BSMНОВ [245]. На рис. 4.10(а) приведена фотография капли в плёнке 11BSMНОВ с дефектом на ее границе ($T = 106.4^\circ\text{C}$). Конфигурация **c**-директора в плёнке типична для дипольных частиц с дефектом на границе. Рисунок 4.10(b,c,d) показывает трансформацию топологического диполя при нагреве до $T = 106.6^\circ\text{C}$. Топологический дефект с зарядом $S = -1$ разделяется на два дефекта с зарядами $S = -1/2$ (рис. 4.10(b,c)). Дефекты движутся по границе частицы в противоположных направлениях. В процессе движения дефектов направление ориентации **c**-директора на границе частиц поворачивается. Дефекты соединяются на противоположной стороне частицы, вновь образуя топологический дефект с зарядом $S = -1$ (рис. 4.10(d)). На рис. 4.11 показана конфигурация **c**-директора в плёнке возле частиц в первоначальном состоянии (а), после переориентации (с) и в процессе переориентации (b). Силовые линии поля **c**-директора рассчитаны с использованием электромагнитной аналогии. В процессе переориентации дипольный момент пары частица-дефект уменьшается, проходит через ноль и вновь образуется дипольная конфигурация с противоположным направлением топологического дипольного момента. В плёнках, в которых **c**-директор ориентирован внешним электрическим полем, при высокой температуре топологический диполь ориентируется параллельно полю. При низкой температуре направление топологического дипольного момента противоположно направлению поля. Переориентация является обратимой и происходит как при нагреве, так и при охлаждении. Переориентация топологического диполя путём движения дефектов по границе частиц ранее не наблюдалась ни в двумерной (смектические плёнки), ни в трехмерной (нематик) геометрии.

Переориентация директора на границе частиц может приводить к необычной

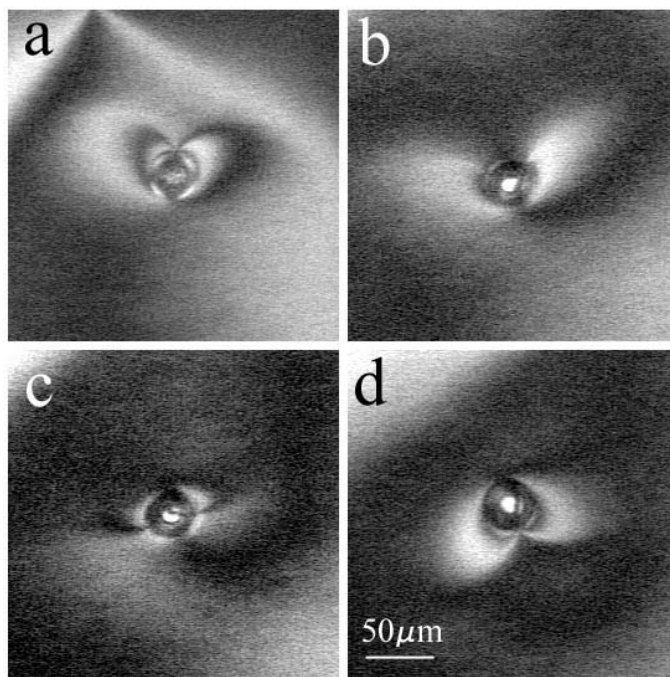


Рис. 4.10. Переориентация *c*-директора возле частиц в плёнке 11BSMNOB ($N \gtrsim 20$). (a) Частица с дипольной конфигурацией $T = 106.4^\circ\text{C}$. Нагрев плёнки (b,c,d). Точечный топологический дефект с зарядом $S = -1$ (a) расщепляется на два дефекта с зарядом $-1/2$ (b,c), которые движутся по границе частицы и соединяются на противоположной стороне частицы, снова образуя топологический дефект с зарядом $S = -1$, $T = 106.6^\circ\text{C}$ (d). Фотографии сняты в отраженном свете при скрещенных поляризаторе и анализаторе. $T_C = 106.4^\circ\text{C}$. Из работы [286].

трансформации коллективного поведения частиц (рис. 4.12). На рис. 4.12(a) приведена фотография цепочки из частиц и отдельной капли. При нагреве переориентация происходит как возле отдельных частиц, так и возле частиц в цепочке. В процессе переориентации цепочка разрушается, часть капель сливаются (рис. 4.12(b)). Разрушение цепочек и слияние капель происходит, когда дефекты с зарядом $S = -1$ разделяются на два дефекта с зарядами $S = -1/2$ и они начинают двигаться по границе частиц. Отталкивание между частицами на малых расстояниях уменьшается, в результате чего капли могут сближаться и объединяться. Левая частица на рис. 4.12(b) образовалась при слиянии трёх левых частиц в цепочке на рис. 4.12(a), центральная частица — из двух правых частиц в цепочке. После образования дипольной конфигурации притяжение между частицами (рис. 4.12(b)) приводит к образованию новой цепочки (рис. 4.12(c)). Таким образом, переориентация дефектов у частиц между двумя дипольными состояниями частицы приводит к кардинальной трансформации структур из частиц. При последова-

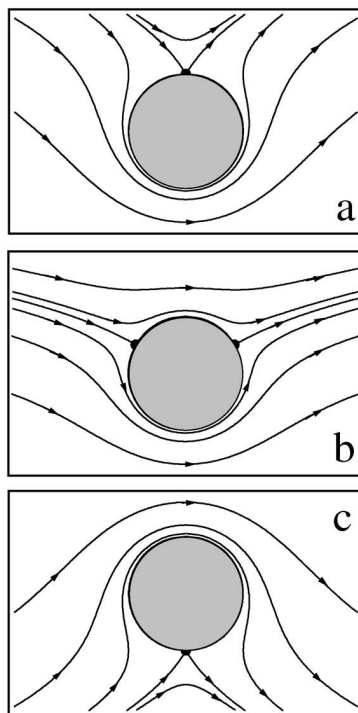


Рис. 4.11. Конфигурация $\mathbf{c}$ -директора возле частицы с дипольной конфигурацией (а), в процессе переориентации (б) и в конечном состоянии (с). Из работы [286].

тельном нагреве и охлаждении плёнки можно осуществить циклическое разрушение и образование цепочек.

В плёнках с $N < 20$ переориентация директора на границе происходит в некотором температурном интервале ΔT_R . Этот интервал увеличивается и сдвигается в высокотемпературную область при уменьшении толщины плёнки. На рис. 4.13 показано поведение изолированной капли и цепочки из капель в плёнке с $N < 20$. При низкой температуре конфигурация $\mathbf{c}$ -директора вблизи частиц дипольная (рис. 4.13(а)). Переориентация начинается (как и в описанном ранее случае) с распада дефекта на два дефекта с зарядом $S = -1/2$. У отдельной частицы (левая на рис. 4.13(а,б)) дефекты перемещаются на противоположную сторону частиц. Однако дефекты не объединяются с противоположной стороны частицы, как в более толстых плёнках. Образуется конфигурация, промежуточная между чисто дипольной и чисто квадрупольной (рис. 4.13(б)). При постоянной температуре эта конфигурация является стабильной. При дальнейшем нагреве расстояние между дефектами увеличивается (рис. 4.13(с)). У частиц, образующих цепочки (рис. 4.13(а,б)), переориентация дефектов происходит аналогично переориентации у от-

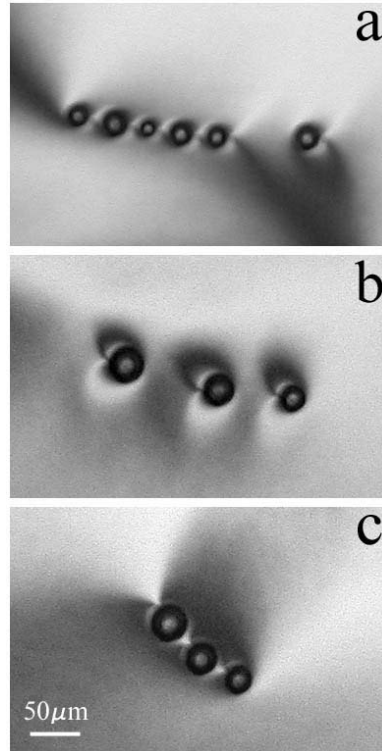


Рис. 4.12. Переориентация **c**-директора возле частиц приводит к распаду цепочек. (а) Цепочка из частиц и отдельная частица в плёнке 9BSMHOV. $T = 104.7^\circ\text{C}$. (б) При нагреве **c**-директор возле изолированной частицы переориентируется. Цепочка распадается, при этом две правые и три левые капли в цепочке (а) сливаются, образуя две большие капли (б). Взаимодействие между частицами с новой конфигурацией приводит к образованию новой цепочки, $T = 105^\circ\text{C}$ (с). Фотографии сняты в отраженном свете при раскращенных поляризаторе и анализаторе. Из работы [286].

дельных частиц. В процессе переориентации цепочки вначале распадаются на отдельные капли, затем капли вновь соединяются (рис. 4.13(б)), однако дефекты теперь располагаются на противоположной стороне частиц. Такое поведение наблюдается при малом расстоянии между дефектами. При большом расстоянии между дефектами цепочка становится нестабильной и распадается на отдельные капли (рис. 4.13(с)).

Поскольку трансформация конфигурации **c**-директора (распад дефектов с $S = -1$ на два дефекта с $S = -1/2$ и изменение расстояния между ними) может происходить в температурном интервале $\Delta T_R \approx 0.5^\circ\text{C}$, это позволяет получать частицы с конечным расстоянием между дефектами и изменять межчастичные расстояния в структурах из частиц. Взаимодействие частиц на больших и малых расстояниях зависит от угла α между дефектами (рис. 4.6(б)). На больших расстояниях взаимодействие между частицами определяется топологическим дипольным моментом частицы и дефектов. Величина ди-

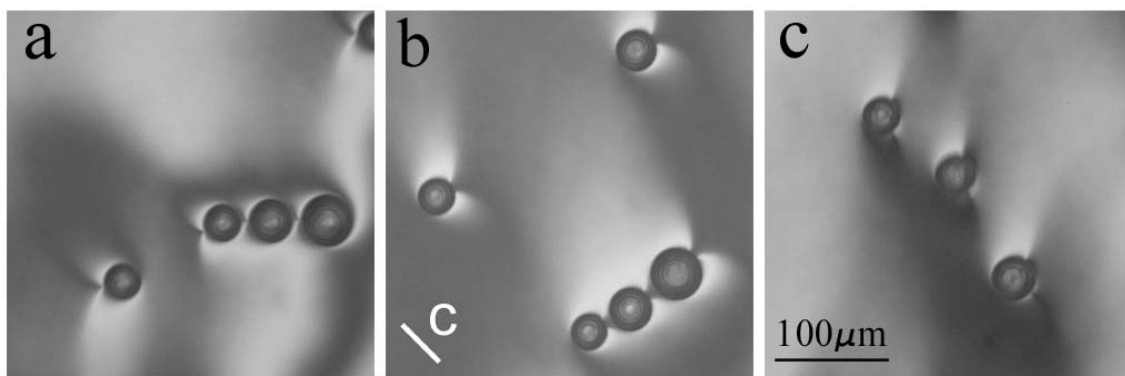


Рис. 4.13. Конфигурация $\mathbf{c}$ -директора возле частиц и цепочек из частиц в плёнках 9BSMHOV с $N < 20$ существенно зависит от температуры. При низкой температуре стабильной является дипольная конфигурация с одним дефектом на границе частицы ((a), $T = 104.8^\circ\text{C}$). При нагреве топологический дефект с зарядом $S = -1$ расщепляется на два дефекта с зарядом $-1/2$. Дефекты с $S = -1/2$ движутся по границе частицы и локализуются на её противоположной стороне по отношению к первоначальному состоянию ((b), $T = 105.1^\circ\text{C}$). После переориентации три частицы образуют новую цепочку. Дальнейшее нагревание приводит к увеличению расстояния между дефектами ((c), $T = 105.4^\circ\text{C}$). При большом расстоянии между дефектами цепочки становятся нестабильными. Линией на фото (b) показана ориентация $\mathbf{c}$ -директора в тёмных участках. Фотографии сняты в отраженном свете при раскрещенных поляризаторе и анализаторе. Из работы [286].

польного момента $2R \cos \alpha/2$ уменьшается с увеличением α , направление дипольного момента меняет знак при $\alpha = \pi$. На малых расстояниях при изменении положения дефектов взаимодействие между частицами также изменяется. Рисунок 4.14 иллюстрирует изменение взаимодействия между частицами на малом расстоянии при изменении α . На рис. 4.14(a) показаны капля и димер из капель, имеющие дипольные конфигурации. При увеличении температуры (фото 4.14(b) сделано при нагреве на 0.4°C) каждый из дефектов расщепляется на два дефекта. На границе капли образовались два дефекта с конечным расстоянием между ними. Равновесное расстояние между частицами в цепочке уменьшается с увеличением расстояния между дефектами (рис. 4.14(b)). Нами наблюдалось изменение расстояния между поверхностями частиц более чем в три раза.

Трансформация планарной ориентации в радиальную на границе капель

Следующим не наблюдавшимся ранее эффектом является изменение ориентации $\mathbf{c}$ -директора на границе частиц. Обнаружено, что при высокой температуре трансформация ориентации $\mathbf{c}$ -директора на границе капель приводит к образованию радиальной ориентации $\mathbf{c}$ -директора на их границе. На фото 4.15(a) показана капля с ориентацией

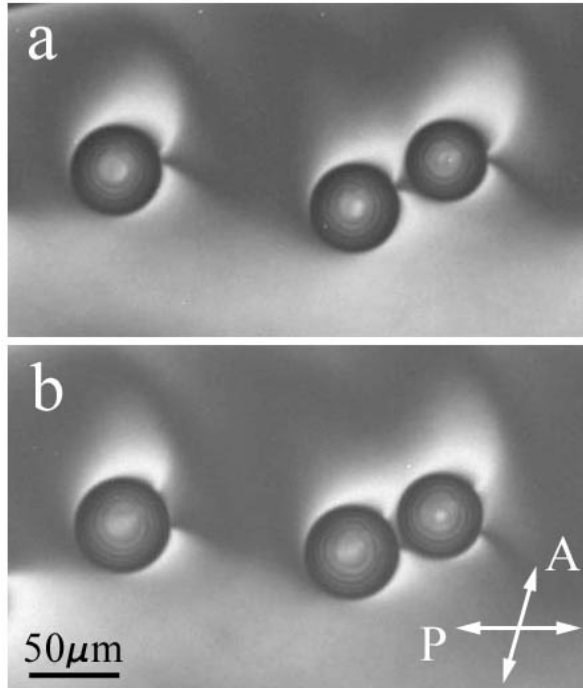


Рис. 4.14. Дипольная частица и димер из частиц в плёнке 11BSMHOV с большой хиральностью сразу после их образования, $T = 109^\circ\text{C}$ (a). При нагреве (на 0.4°C) единичный дефект на границе частиц распался на два дефекта с конечным расстоянием между ними (b). Увеличение угла между дефектами на границе частиц приводит к уменьшению расстояния между частицами. Фотография снята в отраженном свете с раскрещенными поляризаторами, ориентация поляризатора P и анализатора A показана на фото (b). Поляризация жидкого кристалла 40 нКл/см^2 . $T_C = 108.2^\circ\text{C}$. Из работы [255].

директора, перпендикулярной границе. Для реализации такой ориентации **с**-директор на границе должен повернуться на 90° . Конфигурация **с**-директора возле дипольной частицы с радиальной ориентацией директора показана на рис. 4.15(b). Ось топологического диполя (рис. 4.15) ориентируется параллельно ориентации **с**-директора вдали от частиц. Такие частицы, как и частицы с планарной ориентацией директора на границе, притягиваются друг к другу и образуют цепочки. Ориентация цепочек параллельна топологическому дипольному моменту частиц и недеформированному **с**-директору. Напомним, что при низкой температуре дипольные моменты капель и цепочки из дипольных капель ориентируются перпендикулярно **с**-директору (Глава 3).

Трансформация планарной ориентации в радиальную происходит не только у капель дипольного типа. Обнаружено образование частиц с квадрупольной конфигурацией и радиальной ориентацией **с**-директора на границе (рис. 4.16). Такие частицы ранее в смектических плёнках не наблюдались. При нагреве дипольная конфигурация с пла-

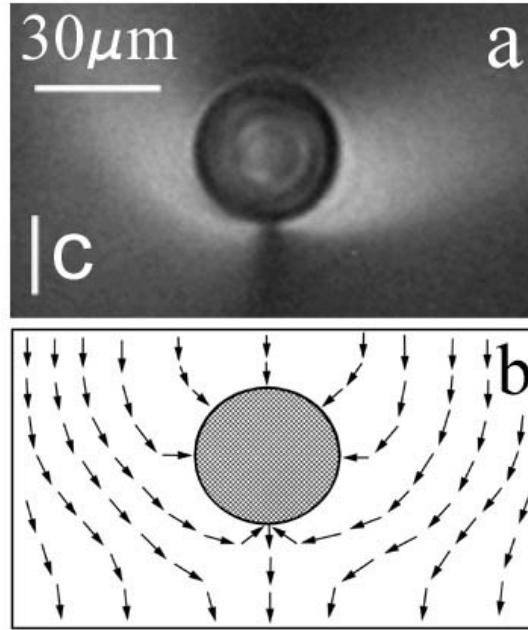


Рис. 4.15. Фотография капли с дипольной конфигурацией поля молекулярного упорядочения и радиальной ориентацией **c**-директора на границе капли (а), $T = 106.9^\circ\text{C}$. Схематическое изображение распределения ориентации **c**-директора возле капли (б). Направление дипольной оси капли параллельно ориентации **c**-директора вдали от капли. В тёмных участках на фото (а) **c**-директор ориентирован вертикально. Фотография снята в отраженном свете при раскрещенных поляризаторе и анализаторе на плёнке 9BSMHOV. Из работы [286].

нарной ориентацией **c**-директора на границе (рис. 4.16(а)) трансформируется в квадрупольную с двумя топологическими дефектами с зарядом $S = -1/2$ (дефекты B_1 и B_2 на рис. 4.16(б)). Ориентация **c**-директора на границе квадрупольной капли радиальная (рис. 4.16(д)). Трансформация от дипольной к квадрупольной конфигурации происходит через образование новых, ранее не наблюдавшихся структур. Каждый из дефектов с зарядом $S = -1/2$ (рис. 4.16(а)) распадается на два дефекта с зарядом $S = -1/4$, которые движутся по границе частицы в противоположные стороны (рис. 4.16(с)). Два из четырёх дефектов с зарядом $S = -1/4$ соединяются, образуя новый дефект с зарядом $S = -1/2$, обозначенный B_1 (рис. 4.16(б)). Два других дефекта с зарядом $S = -1/4$ соединяются на противоположной стороне частицы, образуя топологический дефект B_2 (рис. 4.16(б)). Таким образом, формируется квадрупольная конфигурация с двумя топологическими дефектами с зарядом $S = -1/2$. Движение дефекта с топологическим зарядом $S = -1/4$ приводит к повороту **c**-директора на границе на 90° .

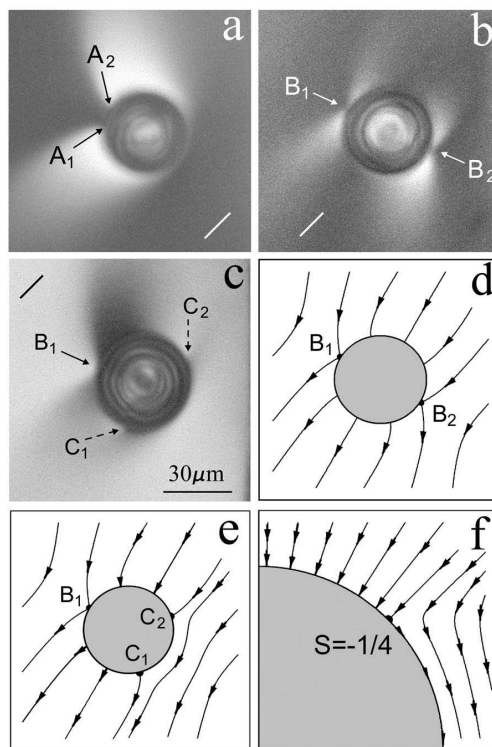


Рис. 4.16. Процесс образования квадрупольной конфигурации. (а) Промежуточная между дипольной и квадрупольной конфигурацией с двумя топологическими дефектами A_1 и A_2 с зарядами $S = -1/2$, $T = 105.6^\circ\text{C}$. (б) Квадрупольная конфигурация с двумя дефектами B_1 и B_2 с зарядами $S = -1/2$, $T = 105.9^\circ\text{C}$. Переход от промежуточной к квадрупольной конфигурации происходит при $T \approx 105.8^\circ\text{C}$. Каждый из двух дефектов A_1 и A_2 распадается на два дефекта с зарядом $S = -1/4$, которые движутся по границе капли в противоположном направлении и, соединяясь, образуют квадрупольную конфигурацию с двумя дефектами на противоположных сторонах капли. (с) Промежуточное состояние ($T = 105.8^\circ\text{C}$): два дефекта с зарядом $S = -1/4$ объединились с образованием дефекта B_1 , два других дефекта продолжают движение по границе частицы. Фотографии сделаны в плёнках 9BSMHOV в деполяризованном свете. Линиями показана ориентация **с**-директора в тёмных (а,б) и светлых (с) участках. Схематическое изображение поля **с**-директора возле частицы с квадрупольной конфигурацией (d) с двумя топологическими дефектами с зарядом $S = -1/2$. Промежуточное состояние (е) с одним топологическим дефектом B_1 с зарядом $S = -1/2$ и с двумя дефектами с зарядом $S = -1/4$ (C_1 и C_2). Схематическое изображение поля **с**-директора возле топологического дефекта с зарядом $S = -1/4$ (f). Из работы [286].

В квадрупольной конфигурации ориентация **c**-директора на границе частиц радиальная (рис. 4.16(d)). На рис. 4.16(e)) показано промежуточное состояние, в котором два дефекта с зарядом $S = -1/4$ уже объединились с образованием дефекта B_1 с зарядом $S = -1/2$, а два других дефекта с зарядом $S = -1/4$ (C_1 и C_2) продолжают движение по границе частицы навстречу друг другу. Распределение **c**-директора вблизи частицы с одним дефектом с $S = -1/2$ и двумя дефектами с $S = -1/4$ схематически показано на рис. 4.16(e). На рис. 4.16(f) дефект с $S = -1/4$ показан в увеличенном масштабе. Ориентация **c**-директора на границе с одной стороны от дефекта радиальная, а с другой стороны планарная. Конфигурация директора в конечном состоянии (рис. 4.16(b)) квадрупольная, при этом текстура типична для квадрупольной конфигурации. Цепочки, распавшиеся на отдельные частицы в процессе переориентации, вновь образуются после окончания переориентации в результате квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

Образование капель с радиальной ориентацией директора на границе и дипольной конфигурацией (рис. 4.15) может происходить, когда только один из дефектов с зарядом $S = -1/2$ (рис. 4.16(a)) распадается на два дефекта с зарядом $S = -1/4$. Эти дефекты движутся по границе частицы в противоположном направлении и, соединяясь с другим дефектом, приводят к образованию дипольной частицы с радиальной ориентацией **c**-директора на границе. Трансформация топологических дефектов и поля **c**-директора обратима. При охлаждении конфигурация с радиальной ориентацией **c**-директора трансформируется в дипольную конфигурацию с планарной ориентацией директора на границе.

Подчеркнём ещё раз, что квадрупольная конфигурация на рис. 4.16(b) существенно отличается от квадрупольной конфигурации у частиц в неполярных плёнках, рассмотренной в Главе 3. В данном случае ориентация директора на границе частиц радиальная, квадруполь ориентируется перпендикулярно ориентации невозмущённого директора на больших расстояниях.

При нагреве выше температуры объёмного фазового перехода в плёнках происходят переходы утоньшения. При утоньшении ориентация **c**-директора на границе частиц из радиальной может становиться планарной. Это находится в согласии с общей картиной поведения плёнок, поскольку переходы в тонких плёнках сдвинуты в область высоких температур по сравнению с объёмным образцом, сдвиг увеличивается при уменьшении толщины. Переориентация **c**-директора на границе частиц также

сдвигается в область высоких температур в более тонких плёнках. Трансформация ориентации **с**-директора при утоньшении, как и сами переходы утоньшения, является необратимой. После утоньшения при дальнейшем нагреве снова происходит переориентация **с**-директора, граничные условия становятся радиальными. Радиальная ориентация **с**-директора на границе частиц наблюдалась при высокой температуре в плёнках толще 9 молекулярных слоёв. В более тонких плёнках переход к радиальной конфигурации не наблюдался.

Обнаружено изменение граничных условий не только у капель с топологическим зарядом $S = 0$, но и у капель с ненулевым топологическим зарядом. При высокой температуре ориентация **с**-директора на границе капли с топологическим зарядом $S = +1$, так же, как и у капли с $S = 0$, становится радиальной. Как и в случае капель с нулевым топологическим зарядом (рис. 4.15, 4.16), переход к радиальной ориентации директора на границе может быть связан с изменением энергии сцепления директора с поверхностью капли. В первом случае переход от планарной к радиальной ориентации на границе происходит путём движения по границе частиц дефектов с зарядом $S = -1/4$. У частиц с топологическим зарядом $S = +1$ на их границе нет топологических дефектов, поворот **с**-директора на 90° может происходить без участия дефектов.

Для описания наблюдавшихся явлений имевшаяся к тому моменту теория должна была быть модифицирована [286]. Плотность ориентационной упругой энергии обычно записывается в квадратичном по производным ориентации **с**-директора виде (1.3). Кроме того, к энергии следует добавить слагаемое, связанное с поверхностной энергией директора на границе частицы. Энергия зависит от ориентации **с**-директора относительно направления лёгкого ориентирования

$$F_2 = F_{SF}(\psi). \quad (4.4)$$

Для планарной ориентации **с**-директора на границе частиц $\psi = 0$. Кроме того, в энергии могут присутствовать два слагаемых, линейных по производным **с**. Первое из них записывается в виде

$$F_B \propto \lambda_B [\nabla \times \mathbf{c}]_z. \quad (4.5)$$

Это слагаемое связано с хиральностью среды [234, 236, 238, 285, 287]. Другое линейное

слагаемое

$$F_S \propto \lambda_S (\nabla \cdot \mathbf{c}) \quad (4.6)$$

может присутствовать и в нехиральной среде вблизи поверхности [227], см. Раздел 1.3.4. Отметим, что если модуль $\mathbf{c}$ в плёнке постоянен (т. е. величина угла наклона молекул в плоскости слоя одинакова), слагаемое (4.5) является полной производной, поэтому его интеграл по площади может быть преобразован в линейный интеграл по границе (см. предыдущий раздел). Таким образом, вклад F_B в этом случае может быть включён в поверхностные слагаемые (поверхностную энергию (4.4)). Однако изменение модуля $\mathbf{c}$ может быть существенно при высокой температуре $T > T_C$.

В полярных плёнках деформация поперечного изгиба поляризации (т. е. продольный изгиб $\mathbf{c}$ -директора в плёнках с поперечной поляризацией) приводит к возникновению поляризационных зарядов [243] и к появлению электростатической добавки к энергии F_E . В плёнках сегнетоэлектрика с полярным параметром порядка p в энергии может присутствовать слагаемое третьего порядка [286]

$$F_{ch} \propto [p^2 \nabla \cdot \mathbf{p} - (\mathbf{p} \cdot \nabla) p^2] . \quad (4.7)$$

В centrosимметричных системах данное слагаемое исчезает [286].

Планарная ориентация $\mathbf{c}$ -директора на границе смектических островов и капель при низкой температуре указывает на то, что слагаемое $F_{SF}(\psi)$ доминирует и имеет минимум при $\psi = 0$. Поэтому переориентация и изменение конфигурации $\mathbf{c}$ -директора связаны с изменением других слагаемых при изменении температуры. Остановимся на возможных причинах образования радиальной ориентации директора на границе при высокой температуре. Слагаемые (4.5), (4.6) и (4.7) определяют направление поворота $\mathbf{c}$ -директора на границе частицы. Выше температуры T_C профиль параметра порядка в плёнке становится сильно неоднородным. Это может приводить к существенному увеличению слагаемого λ_S . При низкой температуре доминирующее слагаемое $F_{SF}(\psi)$ обеспечивает сохранение планарной ориентации директора на границе частиц. В отличие от $F_{SF}(\psi)$, упругая и электростатическая энергия могут способствовать радиальной ориентации $\mathbf{c}$ -директора. В сегнетоэлектрических плёнках с большой величиной поляризации $K_B > K_S$ (см. Главу 7), поэтому упругая энергия $\mathbf{c}$ -директора возле частиц мини-

мальна для радиальной ориентации директора. Радиальная ориентация **c**-директора не приводит к появлению поляризационных зарядов. Образование радиальной конфигурации при высокой температуре может быть связано с конкуренцией слагаемого $F_{SF}(\psi)$, упругого и электростатического взаимодействий.

4.3. Частицы с противоположным направлением топологического дипольного момента

Обнаруженная зависимость конфигурации директора возле частиц от их размера и температуры позволила получить новые ранее не наблюдавшиеся структуры из частиц. Интересным примером таких структур являются димеры из частиц. Ранее обсуждались димеры из частиц с одинаковым направлением топологического дипольного момента. В нематических жидких кристаллах возможно образование димеров из частиц с противоположно направленными топологическими дипольными моментами [27], поскольку для **n**-директора нематического жидкого кристалла направления **n** и $-\mathbf{n}$ эквивалентны. Напомним, что в смектических плёнках хирального жидкого кристалла при низкой температуре направление поворота **c**-директора на границе частиц одно и то же, направление топологических дипольных моментов частиц также одинаково.

Рассмотрим капли дипольного типа. На больших расстояниях капли взаимодействуют как двумерные диполи. Энергия взаимодействия на больших расстояниях равна [15]

$$F_d = \pm \frac{2\pi K d_1 d_2}{R^2} \cos 2\varphi, \quad (4.8)$$

где d_1 и d_2 топологические дипольные моменты частиц, φ — угол между топологическим диполем одной из частиц и направлением на другую частицу. В выражении (4.8) знак минус берётся для параллельных диполей и плюс для антипараллельных.

Димеры, образованные из частиц с параллельными дипольными моментами, показаны на рис. 4.17(a,b). Обнаружено, что частицы с противоположным направлением поворота **c**-директора на границе на малых расстояниях могут притягиваться и образовывать стабильные структуры [291, 292]. У изолированных частиц направление топологических дипольных моментов противоположно. Нами наблюдались димеры двух других типов (рис. 4.17(c,d)), качественно отличающиеся от структур из частиц с параллельными дипольными моментами. Если размер частиц и абсолютные величины дипольных моментов равны по величине, возможно образование димеров квадрупольного типа

(рис. 4.17(с)). Они состоят из частиц с топологическими дефектами с зарядами $S = -1/2$ на границе. Направление топологических дипольных моментов капель противоположно: у верхней частицы дипольный момент направлен справа налево, у нижней слева направо. Ориентация димера зависит от угла α между дефектами с зарядом $S = -1/2$. На больших и промежуточных расстояниях в межчастичное взаимодействие вносят вклад как дипольная, так и квадрупольная компонента. При малом межчастичном расстоянии появляется отталкивание, поскольку дефекты оказываются близко к соседней частице. Образуется димер с равновесным конечным межчастичным расстоянием.

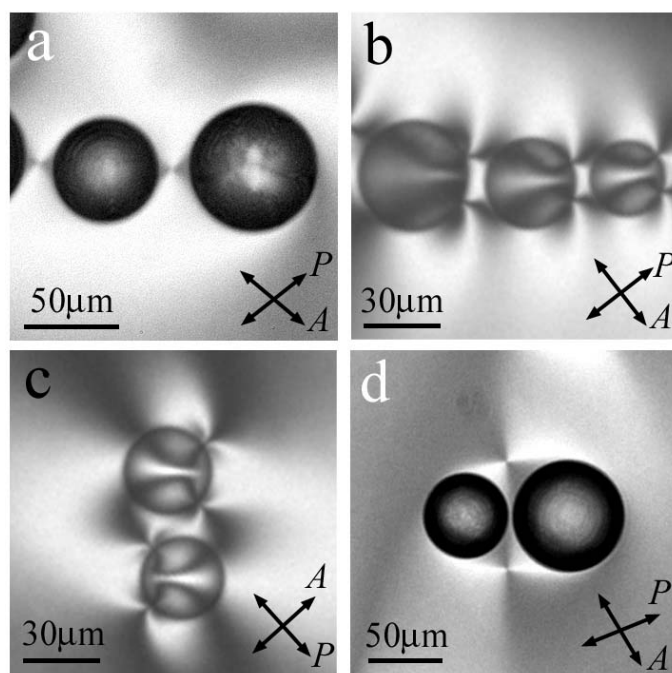


Рис. 4.17. Цепочки, образованные каплями с дипольной конфигурацией с параллельными топологическими дипольными моментами (a,b). $T = 108.7^\circ\text{C}$ (a), $T = 109^\circ\text{C}$ (b). Капли с антипараллельными дипольными моментами могут образовывать димеры (c,d). $T = 110^\circ\text{C}$ (c), $T = 109^\circ\text{C}$ (d). Фотографии сделаны в плёнках 11BSMHOV при раскращенных поляризаторе и анализаторе (a,d) и при скрещенных поляризаторах (b,c). $T_C = 108.2^\circ\text{C}$. Из работы [292]

Другой структурой, образующейся из частиц с противоположным направлением поворота **c**-директора, является димер на рис. 4.17(d). Этот димер образован из двух капель с топологическими зарядами $S = +1$ и двух дефектов с зарядами $S = -1$, находящихся в среде рядом с частицами. Капли и дефекты образуют симметричную структуру. Линия, соединяющая центры частиц, направлена перпендикулярно ориентации **c**-директора вдали от частиц. Ориентация димера такая же, как для дипольных

частиц с параллельными дипольными моментами, т. е. перпендикулярна $\mathbf{c}$ -директору на больших расстояниях. Димеры обоих типов могут образоваться из частиц с топологическими дефектами, находящимися в среде. Однако характер связи между каплями в этих двух случаях существенно отличается. Для дипольных частиц на рис. 4.17(а) две капли связывает между собой один топологический дефект с зарядом $S = -1$. В димере на рис. 4.17(д) в образовании связи между каплями участвуют два дефекта с зарядами $S = -1$. Дефекты, находящиеся в плёнке, связаны с каждой из двух капель. Ситуация напоминает образование двойной ковалентной связи между атомами в молекуле. Расстояние между частицами меньше, чем для частиц с параллельными диполями. Димер, связанный двумя дефектами с зарядом $S = -1$, является менее стабильной структурой. Близко расположенные частицы (рис. 4.17(д)) через некоторое время после образования димера, как правило, сливались. В то же время дипольные димеры и цепочки (рис. 4.17(а,б)) существуют в течение длительного времени. При постоянной температуре за всё время эксперимента в течение нескольких часов слияния капель в таких структурах не наблюдалось. Данный результат может свидетельствовать, что отталкивание между частицами в димере с двумя дефектами $S = -1$ слабее, чем в димере, связанном одним дефектом. Если размеры частиц и абсолютные величины их дипольных моментов одинаковы, димер, связанный двумя дефектами с зарядом $S = -1$, будет квадрупольным. Димер квадрупольного типа из двух смектических островов в плёнке, по структуре аналогичный димеру на рис. 4.17(д), также наблюдался американской группой [293].

Качественное объяснение образования димера, связанного двумя дефектами с зарядами $S = -1$ (рис. 4.17(д)) конкуренцией дальнедействующих и короткодействующих межчастичных взаимодействий более сложное, чем для димеров с одним связывающим дефектом. Дипольные димеры (рис. 4.17(а,б)) объединяются в структуры с той же самой ориентацией, при которой на больших расстояниях частицы притягиваются друг к другу. Это не так для димера на рис. 4.17(д). Длинная ось димера ориентируется в направлении, в котором частицы на больших расстояниях отталкиваются. По-видимому, это является причиной того, что такие димеры редко наблюдаются в экспериментах. Однако отталкивание в дипольном приближении можно рассматривать только асимптотически на больших расстояниях. На малых расстояниях можно ожидать другого парного потенциала взаимодействия (отличающегося не только по величине, но и по знаку), в особенности для частиц с противоположными направлениями поворота ди-

ректора на границе. Димер на рис. 4.17(d) обладает также другой особенностью. При образовании димеров и цепочек на рис. 4.17(a,b) положения топологических дефектов практически не изменяются по отношению к их положениям для отдельных частиц. В димере на рис. 4.17(d) топологические дефекты сдвинуты по отношению к положению у частиц, находящихся далеко друг от друга. Рассмотрим изменение энергии, к которому приведёт сдвиг положения дефектов. Дополнительное искажение поля **c**-директора в этом случае эквивалентно появлению «электрического заряда» $q = \psi / \ln(L/R_0)$ [15], где ψ — угол поворота дефектов по отношению к равновесной азимутальной ориентации, L — размер системы. Энергия, связанная с этим искажением, аналогична энергии круглой частицы с топологическим зарядом q [15]

$$F_q = -\pi K q^2 \ln(L/R_0). \quad (4.9)$$

Энергия взаимодействия двух таких «заряженных» пар частица-дефект логарифмически зависит от расстояния между частицами R

$$F_{in} = \pi K q_1 q_2 \ln(R^2/R_1 R_2), \quad (4.10)$$

где q_i и R_i — «заряды» и радиусы частиц. По нашему мнению, на малых расстояниях трансформация энергии межчастичного взаимодействия F_d , F_q и F_{in} может приводить к азимутальному сдвигу положения топологических дефектов и образованию димера, связанного двумя дефектами с зарядами $S = -1$.

Основные результаты данной главы заключаются в следующем:

1. Хиральность приводит к кардинальному изменению конфигурации **c**-директора возле частиц и межчастичных взаимодействий в свободно подвешенных смектических пленках. Впервые исследования самоорганизации проведены в пленках, образованных рацемической смесью оптических изомеров и хиральными изомерами, что позволило обнаружить эффекты, связанные с хиральностью. При одних и тех же граничных условиях на поверхности частиц в нехиральных пленках образуются капли с квадрупольным взаимодействием, в хиральных пленках — капли дипольного типа. Дано объяснение наблюдаемому эффекту, связанное с наличием линейной упругости поля молекулярного упорядочения в плёнках с нарушением зеркальной симметрии.

2. В полярных смектических плёнках получены частицы с различным вкладом дипольного и квадрупольного взаимодействия в общее взаимодействие частиц. Обнаружен распад топологических дефектов на границе частиц (на два и четыре дефекта). При различных положениях дефектов на границе частиц впервые осуществлено изменение межчастичных расстояний в самоорганизующихся цепочках из частиц более чем в три раза.
3. Обнаружено, что конфигурация **c**-директора в полярных плёнках существенным образом зависит от размера частиц. Дано объяснение наблюдавшемуся эффекту.
4. Впервые наблюдалось изменение ориентации **c**-директора на границе капель холестерика от планарной к радиальной. Впервые в смектических плёнках получены частицы квадрупольного типа с радиальной ориентацией молекул на границе частиц.
5. В свободно подвешенных смектических плёнках впервые реализовано изменение направления топологического дипольного момента частиц на противоположное. Обнаруженный эффект позволяет манипулировать структурами из частиц, разрушать и образовывать структуры. В плёнках наблюдались частицы с противоположным направлением топологического дипольного момента. Взаимодействие таких частиц и образованные ими структуры кардинально отличаются от частиц с параллельными топологическими дипольными моментами. Получены димеры, образованные частицами с противоположным направлением топологических дипольных моментов.

ГЛАВА 5 Структуры и фазовые переходы в полярных смектических жидких кристаллах

В данной главе приводятся результаты расчётов структур полярных жидких кристаллов. С использованием модели Ландау фазовых переходов показано, что полярные смектические структуры могут быть образованы с пространственным изменением фазы и модуля параметра порядка. Пространственное изменение параметра порядка может приводить к образованию многообразия полярных структур. В расчётах получены последовательности структур при изменении температуры, соответствующие экспериментально наблюдаемым. Сделан ряд предсказаний, получивших экспериментальное подтверждение.

5.1. Двухкомпонентный параметр порядка полярных смектических фаз. Формирование многообразия полярных структур

Расчёты структур полярных жидких кристаллов проведены с использованием теории Ландау фазовых переходов. Дискретный вариант теории Ландау, использованный в работе, является мощным инструментом для описания различных систем в физике конденсированного состояния. Параметром порядка служит двумерный вектор ξ_i , параллельный проекции длинных осей молекул на плоскость слоя (рис. 1.5). Длина вектора (модуль параметра порядка) характеризует угол наклона молекул θ_i , направление вектора (фаза параметра порядка) — угол азимутальной ориентации φ_i . Отличительной особенностью расчётов, проведённых в рамках работы, является возможность минимизации энергии по обоим компонентам (фазе и модулю) параметра порядка. Показано, к каким эффектам может приводить изменение модуля параметра порядка.

В литературном обзоре обсуждались близкодействующие и дальнедействующие взаимодействия между смектическими слоями в полярных жидких кристаллах. В настоящем параграфе, прежде чем описывать полученные результаты, перечислим межслойные взаимодействия, используемые в расчётах. Наиболее простая форма свободной энергии, описывающая формирование различных смектических фаз, имеет вид $F = F_0 + F_1$, где

$$F_0 = \sum_i \left[\frac{1}{2} a_0 \xi_i^2 + \frac{1}{4} b_0 \xi_i^4 \right] \quad (5.1)$$

свободная энергия смектического слоя, не взаимодействующего с другими слоями. F_1 —

межслоевые взаимодействия:

$$F_1 = \frac{1}{2}a_1 \sum_i \xi_i \cdot \xi_{i+1} + b \sum_i [\xi_i \times \xi_{i+1}]^2 + \frac{1}{8}a_2 \sum_i \xi_i \cdot \xi_{i+2}. \quad (5.2)$$

Суммирование производится по всем слоям образца. $a_0 = \alpha(T - T^*)$ и b_0 — коэффициенты Ландау, α и b_0 — константы. При температуре T^* в изолированном слое происходит переход из SmA фазы, в которой молекулы перпендикулярны смектическим слоям, в фазу с наклонной ориентацией молекул. Основные межслоевые взаимодействия приведены в (5.2). Первое слагаемое в (5.2) — взаимодействие соседних слоёв второй степени по параметру порядка. В непрерывной модели оно соответствует ориентационной упругости смектика в направлении перпендикулярно слоевому упорядочению. Напомним, что при $a_1 < 0$ энергия взаимодействия минимальна для синклинной ориентации молекул в соседних слоях, при $a_1 > 0$ для антиклинной ориентации. Второе слагаемое при $b > 0$ соответствует энергетическому барьеру между синклинной и антиклинной ориентациями. Последнее слагаемое в (5.2), взаимодействие через один смектический слой, является критически важным для образования многообразия полярных структур с многослойной периодичностью. При $a_2 > 0$ это слагаемое способствует антиклинной ориентации молекул в слоях, разделённых одним слоем. Такая ориентация, как легко видеть, не совместима ни с синклинной, ни с антиклинной ориентацией в соседних слоях. В расчётах в дальнейшем мы будем полагать $a_2 \geq 0$.

Кроме перечисленных слагаемых, выражение для межслоевых взаимодействий может содержать также биквадратное по модулю параметра порядка взаимодействие между соседними слоями

$$F_2 = b_1 \sum_i \xi_i^2 (\xi_{i-1} \cdot \xi_i + \xi_i \cdot \xi_{i+1}) \quad (5.3)$$

и дальнотействующее взаимодействие молекул, разделённых двумя слоями

$$F_3 = a_3 \sum_i \xi_i \cdot \xi_{i+3}. \quad (5.4)$$

Это взаимодействие при $a_3 > 0$ способствует антиклинной ориентации молекул, расположенных через два слоя, а при $a_3 < 0$ синклинной ориентации.

Хиральность молекул жидкого кристалла приводит к возможности наличия в

энергии так называемого члена Лифшица

$$F_l = f \sum_i [\xi_i \times \xi_i]_z. \quad (5.5)$$

По абсолютной величине хиральное взаимодействие значительно меньше рассмотренных выше межслоевых взаимодействий. Хиральное взаимодействие приводит к образованию закрученных структур у соразмерных фаз и несколько изменяет диапазон существования несоразмерной фазы $\text{Sm}C_\alpha^*$. Однако это взаимодействие, как правило, не изменяет ни число образующихся фаз, ни их последовательность по температуре.

Причины существования межслоевых взаимодействий обсуждались ранее (Раздел 1.2). Следует сказать несколько слов о возможных причинах существования энергетического барьера. Взаимодействие, связанное с электростатическим квадрупольным моментом молекул, приводит к $b < 0$ [91, 116, 294], при этом в расчётах получаются структуры, не наблюдающиеся в экспериментах. Однако есть другие факторы, которые могут давать положительный вклад в b . Дополнительное упорядочение молекул может возникать, например, из-за т. н. диффузионного (энтропийного по своей природе) эффекта. При параллельной ориентации молекулы соседних слоёв могут легче проникать внутрь другого слоя, что дополнительно будет способствовать их параллельной ориентации [7, 295]. В свою очередь, Ван-дер-Ваальсово притяжение способствует антипараллельной ориентации молекул [7]. Эти эффекты могут приводить к возникновению энергетического барьера, т. е. к $b > 0$.

Как было показано [296], в некоторых веществах область существования смектической C фазы может быть близка к трикритической точке. Поэтому для корректного описания температурной зависимости параметра порядка в ряде случаев в энергии следует учитывать слагаемое шестого порядка по ξ

$$F_6 = \frac{1}{6} c \sum_i \xi_i^6, \quad (5.6)$$

где коэффициент c положителен. Расчёты, однако, показывают, что хотя учёт данного слагаемого приводит к изменению температурной зависимости θ , он качественно не меняет основные результаты по структуре фаз и фазовым переходам. Поэтому в большинстве случаев расчёты проводились без учёта члена шестого порядка.

При расчётах структур во внешнем электрическом поле к энергии добавляется сла-

гаемое

$$F_E = \sum_i P_0 E \xi_i \sin \varphi_i. \quad (5.7)$$

Поляризация слоя $P_i = P_0 |\xi_i|$ пропорциональна модулю параметра порядка и перпендикулярна ξ_i , электрическое поле $\mathbf{E}$ направлено по оси x .

В расчётах в рамках феноменологической модели во многих случаях интерес представляет не абсолютная величина энергии F , а ее относительные значения для различных структур. Без ограничения общности, считая энергию безразмерной, можно положить $b_0 = 1$. Коэффициент α в таком случае имеет размерность $1/K$, все остальные коэффициенты безразмерны.

Прежде чем приводить результаты детального расчёта фазовых диаграмм, покажем качественно, что двухкомпонентная природа параметра порядка и возможность пространственного изменения модуля параметра порядка могут приводить к образованию ряда полярных смектических структур. Энергию системы для этого возьмём в виде $F = F_0 + F_1$. При низкой температуре барьер стабилизирует плоские структуры. Будем рассматривать плоские соразмерные структуры с параллельной либо антипараллельной ориентацией ξ_i в слоях. Слагаемое, соответствующее энергетическому барьеру, при этом обращается в ноль.

Вначале будем считать величину ξ_i в слоях постоянной и рассмотрим возможность образования структур с периодом, кратным толщине слоя (соразмерные структуры). В соответствии со сказанным ранее $a_2 > 0$. Рассмотрим вначале структуры, образующиеся при $a_1 < 0$. Для отрицательных a_1 и больших по модулю a_1/a_2 основным состоянием системы является простая синклинная сегнетоэлектрическая структура SmC^* (рис. 5.1(а)). Энергия $f_{<d1>} = F/N$ для этой структуры может быть записана в виде

$$f_{<d1>} = \frac{1}{2} a_0 \xi^2 + \frac{1}{4} b_0 \xi^4 + \left(\frac{1}{2} a_1 + \frac{1}{8} a_2 \right) \xi^2. \quad (5.8)$$

Минимизация (5.8) по отношению к величине ξ даёт

$$\xi_{<d1>}^2 = \frac{1}{b_0} \left(\alpha(T^* - T) - a_1 - \frac{a_2}{4} \right). \quad (5.9)$$

Подставляя (5.9) в (5.8), получим энергию в виде

$$f_{<d1>} = -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{b_0} \left(T - T^* + \frac{a_2}{\alpha} (a_1/a_2 + 1/4) \right)^2. \quad (5.10)$$

Для $a_1/a_2 > -0.5$ стабильной становится антисегнетоэлектрическая структура $\text{Sm}C_{d4}^*$

$a_1/a_2 < 0$	$a_1/a_2 > 0$
(a) $\text{Sm}C^*$ 	(e) $\text{Sm}C_A^*$
(b) $\text{Sm}C_{d4}^*$ 	(f) $\text{Sm}C_{d4}^*$
(c) $\text{Sm}C_{d6}^*$ 	(g) $\text{Sm}C_{d3}^*$
(d) $\text{Sm}C_{d5}^*$ 	(h) $\text{Sm}C_{d10}^*$

Рис. 5.1. Ориентация ξ_i в соразмерных структурах при положительных и отрицательных a_1/a_2 . Структуры $\text{Sm}C^*$, $\text{Sm}C_A^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ (a,e,b,f) могут являться основным состоянием системы при постоянном модуле ξ в различных слоях. Остальные структуры с постоянным ξ (c,d,g,h) существуют на границе области стабильности $\text{Sm}C^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ или $\text{Sm}C_A^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ фаз. Из работы [298].

(рис. 5.1(b)), или «антифаза» [104]. Энергия этой фазы равна

$$f_{<d4>} = \frac{1}{2} a_0 \xi^2 + \frac{1}{4} b_0 \xi^4 - \frac{1}{8} a_2 \xi^2. \quad (5.11)$$

Минимизация даёт величину параметра порядка

$$\xi_{<d4>}^2 = \frac{1}{b_0} \left(\alpha(T^* - T) + \frac{a_2}{4} \right), \quad (5.12)$$

таким образом, энергия структуры $\text{Sm}C_{d4}^*$ равна

$$f_{<d4>} = -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{b_0} \left(T - T^* - \frac{a_2}{4\alpha} \right)^2. \quad (5.13)$$

Энергии $\text{Sm}C^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ структур приведены на рис. 5.2(a). Энергия структуры $\text{Sm}C_{d4}^*$ не зависит от a_1 , поскольку в структуре присутствует одинаковое число синклинных и антиклинных пар (рис. 5.1(b)). Энергии других структур могут быть получены аналогично $\text{Sm}C^*$, $\text{Sm}C_{d4}^*$. Рассмотрим структуры $\text{Sm}C_{d6}^*$ и $\text{Sm}C_{d5}^*$ (рис. 5.1(c,d)). Для структуры $\text{Sm}C_{d6}^*$ (рис. 5.1(c)) энергия равна

$$f_{<d6>} = -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{b_0} \left(T - T^* + \frac{a_2}{\alpha} \left(\frac{1}{3} a_1/a_2 - 1/12 \right) \right)^2, \quad (5.14)$$

а для структуры $\text{Sm}C_{d5}^*$ (рис. 5.1(d))

$$f_{<d5>} = -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{b_0} \left(T - T^* + \frac{a_2}{\alpha} \left(\frac{1}{5} a_1/a_2 - 3/20 \right) \right)^2. \quad (5.15)$$

На рис. 5.2(a) показана зависимость энергии $\text{Sm}C_{d6}^*$ и $\text{Sm}C_{d5}^*$ от a_1/a_2 . В приближении постоянной величины $|\xi_i|$ в различных слоях граница между $\text{Sm}C^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ ($a_1/a_2 = -0.5$) является вырожденной. Энергия межслоевых взаимодействий при $a_1/a_2 = -0.5$ для большого числа структур равна $-1/8 a_2 \xi^2$. В частности, в данной точке пересекаются энергии фаз $\text{Sm}C_{d6}^*$ и $\text{Sm}C_{d5}^*$ (рис. 5.2(a)). При высокой температуре, когда энергетический барьер мал, может образовываться несоразмерная фаза $\text{Sm}C_\alpha^*$. Соразмерные структуры являются основным состоянием системы, когда энергетический барьер достаточно большой.

До этого мы рассматривали структуры с постоянным модулем ξ_i . Проанализируем стабильность структур по отношению к пространственным флуктуациям модуля ξ . Влияние флуктуаций должно быть особенно существенно вблизи $a_1/a_2 = -0.5$, где бесконечное число структур имеют одну и ту же энергию [298]. Возможность изменять модуль ξ_i в слоях может приводить к изменению энергии ряда фаз. В фазе $\text{Sm}C_{d6}^*$ у молекул в трехслойных кластерах окружение различно. В центральном слое кластера ξ имеет синклинную ориентацию по отношению к двум ближайшим соседям, а у слоёв на границе кластера с одной стороны ориентация синклинная, а с другой антиклинная. Рассмотрим более детально структуры, образованные трехслойными и двуслойными

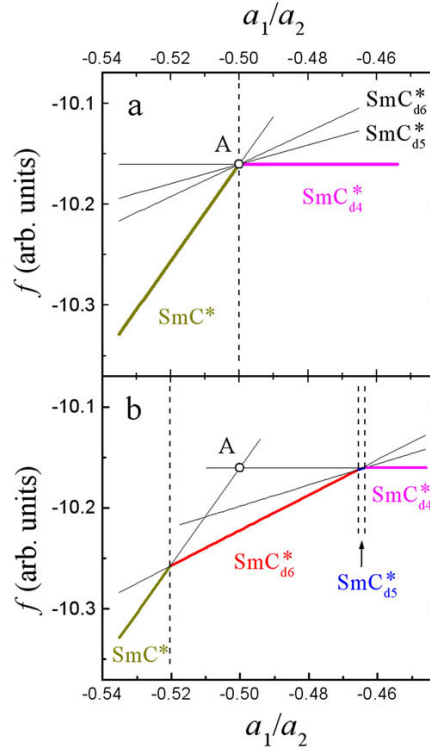


Рис. 5.2. Энергии соразмерных структур в зависимости от отношения a_1/a_2 . Толстыми линиями показана энергия основного состояния. Рисунок (а) относится к случаю, когда модуль ξ в различных слоях структуры одинаков. Образуются структуры SmC^* с периодом 1 слой и SmC_{d4}^* с периодом 4 слоя. Если модуль параметра порядка от слоя к слою может изменяться, между фазами SmC^* и SmC_{d4}^* образуются структуры с периодом 5 и 6 слоёв (SmC_{d5}^* и SmC_{d6}^*). Параметры модели $\alpha = 0.01\text{K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.015$, $T^* - T = 6\text{K}$. Из работы [298].

ми кластерами. Вблизи $a_1/a_2 = -0.5$ энергия межслоевого взаимодействия F_1 для слоя в центре трехслойного кластера ($F_1^2 = 2[1/2a_1 - 1/8a_2]\xi^2$) меньше, чем для слоёв на границе кластера ($F_1^1 = 0$). Поэтому увеличение ξ в центральном слое кластера будет выгодно как с точки зрения взаимодействия ближайшими соседями, так и для взаимодействий через один слой. Рассмотрим элементарную ячейку структуры SmC_{d6}^* . Пусть пространственная флуктуация ξ состоит в увеличении модуля ξ на величину δ в середине трехслойного кластера и уменьшении ξ на $\delta/2$ в граничных слоях (рис. 5.3(а)). В этом случае среднее значение ξ остаётся неизменным. Вычислим изменение энергии в низшем порядке по δ . Для малой величины отношения δ/ξ изменение энергии внутрислоевых (5.1) и межслоевых (5.2) взаимодействий из-за неоднородности ξ имеет разный знак. Вблизи $a_1/a_2 = -0.5$ внутрислоевая энергия (5.1) увеличивается на величину, пропорциональную $+\delta^2$. Энергия межслоевого взаимодействия (5.2) уменьшается на величину,

пропорциональную $-\delta$. Таким образом, для малых δ изменение модуля параметра порядка будет выгодно, т. е. флуктуации дестабилизируют однородную структуру. Структура SmC_{d6}^* с пространственно неоднородным модулем параметра порядка (рис. 5.3(a)) должна иметь меньшую энергию по отношению к структуре с однородным ξ (рис. 5.1(c)) и по отношению к SmC^* и SmC_{d4}^* .

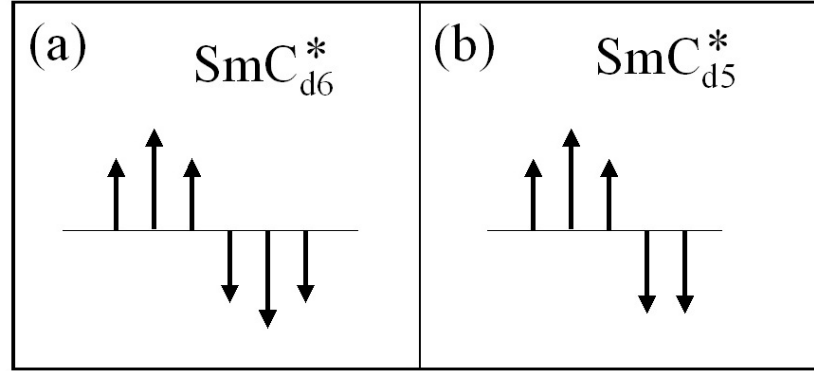


Рис. 5.3. Антисегнетоэлектрическая SmC_{d6}^* и сегнетоэлектрическая SmC_{d5}^* структуры. В обеих структурах ориентация и величина ξ изменяются. Величина ξ_i больше в середине трехслойных кластеров. Из работы [298].

Вычислим энергию модулированной структуры SmC_{d6}^* . Энергия на слой

$$f_{<d6>}^m = f_{<d6>} + \Delta f_{<d6>} \quad (5.16)$$

содержит не зависящую от δ часть $f_{<d6>}$ и добавку $\Delta f_{<d6>}$, зависящую от δ . Сохраняя слагаемые до второго порядка по δ , получаем

$$\Delta f_{<d6>} = \frac{1}{4}a_0\delta^2 + \frac{3}{4}b_0\xi^2\delta^2 + \frac{1}{3}a_1\xi\delta - \frac{1}{12}a_2\xi\delta - \frac{5}{24}a_1\delta^2 + \frac{5}{96}a_2\delta^2. \quad (5.17)$$

Минимизация (5.17) по отношению к δ даёт

$$\delta_{<d6>} = \frac{-4a_1 + a_2}{6a_0 + 18b_0\xi^2 - 5a_1 + 5/4a_2}\xi. \quad (5.18)$$

Подставляя (5.17) и (5.18) в (5.16), можно записать величину $f_{<d6>}^m$ как функцию температуры и параметров модели. На рис. 5.2(b) приведена зависимость $f_{<d6>}^m$ от a_1/a_2 . Вместо глобальной точки вырождения при $a_1/a_2 = -0.5$ между структурами SmC^* и

$\text{Sm}C_{d4}^*$ в сравнительно узком диапазоне a_1/a_2 стабильна структура $\text{Sm}C_{d6}^*$. Энергия этой структуры меньше, чем у структур с постоянным модулем параметра порядка.

Энергия соразмерной структуры $\text{Sm}C_{d5}^*$ может быть рассчитана в предположении, что модуль ξ изменяется в слоях, образующих 3-слойные кластеры, и остаётся неизменной в 2-слойном кластере. Записывая энергию в виде суммы энергий, зависящей и не зависящей от δ и вычисляя $\Delta f_{<d5>}$ с точностью до слагаемых, квадратичных по δ , получаем:

$$f_{<d5>}^m = f_{<d5>} + \Delta f_{<d5>}, \quad (5.19)$$

$$\Delta f_{<d5>} = \frac{3}{20}a_0\delta^2 + \frac{9}{20}b_0\xi^2\delta^2 + \frac{1}{5}a_1\xi\delta - \frac{1}{20}a_2\xi\delta - \frac{1}{10}a_1\delta^2 + \frac{1}{160}a_2\delta^2. \quad (5.20)$$

Находя минимум (5.20) по отношению к δ , получаем

$$\delta_{<d5>} = \frac{-4a_1 + a_2}{6a_0 + 18b_0\xi^2 - 4a_1 + 1/4a_2}\xi. \quad (5.21)$$

Подставляя (5.20) и (5.21) в (5.19), находим зависимость $f_{<d5>}^m$ от a_1/a_2 .

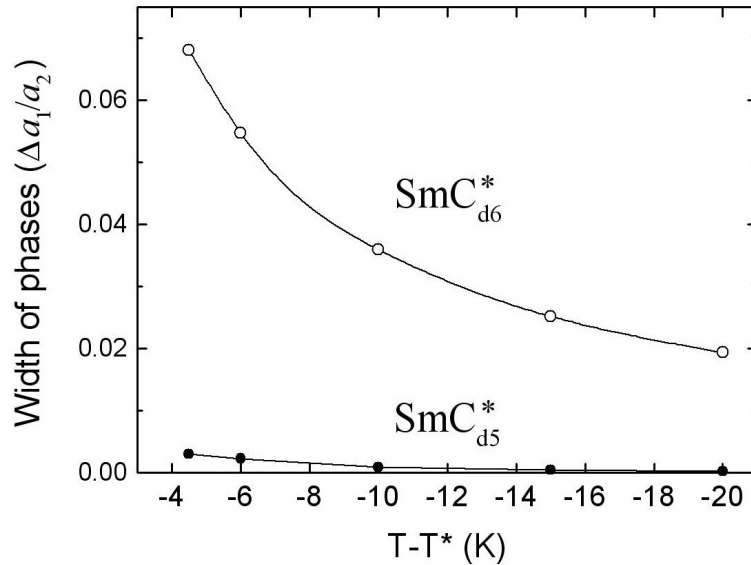


Рис. 5.4. Ширины области стабильности структур $\text{Sm}C_{d5}^*$ и $\text{Sm}C_{d6}^*$ уменьшаются с уменьшением температуры. Параметры модели $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.015$. Из работы [298].

Структура $\text{Sm}C_{d5}^*$ оказывается энергетически выгодной (рис. 5.2(b)) в узком ин-

тервале a_1/a_2 (вблизи $a_1/a_2 = -0.465$). Ширина области стабильности фазы SmC_{d5}^* существенно меньше, чем для фазы SmC_{d6}^* . На рис. 5.4 показана зависимость интервала стабильности структур SmC_{d6}^* и SmC_{d5}^* от температуры. С уменьшением температуры области стабильности SmC_{d6}^* и SmC_{d5}^* уменьшаются. Как будет показано дальше, эти результаты соответствуют численным расчётам.

Мы рассмотрели случай $a_1 < 0$, когда образуются фазы SmC^* , SmC_{d4}^* , SmC_{d5}^* и SmC_{d6}^* . Аналогично может быть рассмотрена ситуация при $a_1 > 0$. Анализ образующихся фаз будет проведён при описании результатов численных расчётов.

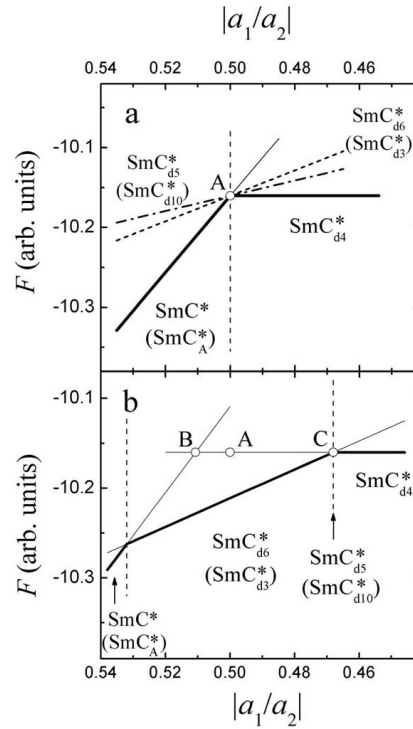


Рис. 5.5. Зависимость энергии соразмерных структур от отношения $|a_1/a_2|$. Модуль ξ_i на рисунках (а) и (б) постоянен в различных слоях. Рисунок (а) соответствует энергии, включающей взаимодействия соседних слоёв и через один слой. При добавлении к энергии взаимодействия через два слоя (б) структура SmC_{d6}^* (при $a_3 > 0$) или SmC_{d3}^* (при $a_3 < 0$) становится стабильной в окрестности точки $|a_1/a_2| = 0.5$. Стрелкой указана точка С, в которой энергия фазы SmC_{d5}^* (SmC_{d10}^*) совпадает с энергией фаз SmC_{d4}^* и SmC_{d6}^* (SmC_{d3}^*). Параметры модели $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.015$, $T - T^* = 6 \text{ K}$. $a_3 = 0$ (а), $a_3 = 8 \cdot 10^{-5}$ при $a_1 < 0$, $a_3 = -8 \cdot 10^{-5}$ при $a_1 > 0$ (б). Из работы [299].

При постоянном в различных слоях модуле параметра порядка структура с периодом 6 молекулярных слоёв может быть получена при учёте дальнегодействующего взаимодействия через два молекулярных слоя $a_3 (\xi_i \cdot \xi_{i+3})$. На рис. 5.5 показана зави-

симось энергии различных фаз от $|a_1/a_2|$ для свободной энергии $F = F_0 + F_1$ (а) и $F = F_0 + F_1 + F_3$ (б). Параметр порядка постоянен в различных слоях. Добавление к энергии $F_0 + F_1$ взаимодействия между ξ_i и ξ_{i+3} приводит к стабилизации структуры $\text{Sm}C_{d6}^*$ при $a_1 < 0$ и $a_3 > 0$. При этом возникает новая точка вырождения (точка С на рис. 5.5(б)), в которой энергия фазы $\text{Sm}C_{d5}^*$ равна энергии фаз $\text{Sm}C_{d4}^*$ и $\text{Sm}C_{d6}^*$. При $a_1 > 0$ и $a_3 = 0$ в точке вырождения А энергия фазы $\text{Sm}C_{d3}^*$ (рис. 5.1(г)) совпадает с энергией фаз $\text{Sm}C_A^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ (рис. 5.5(а)). Межслоевое взаимодействие $a_3 (\xi_i \cdot \xi_{i+3})$ с $a_3 < 0$ стабилизирует фазу $\text{Sm}C_{d3}^*$ между $\text{Sm}C_A^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ (рис. 5.5(б)) [299]. При этом в точке вырождения С энергия фазы $\text{Sm}C_{d10}^*$ (рис. 5.1(г)) совпадает с энергией фаз $\text{Sm}C_{d3}^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ (рис. 5.5(б)) [299]. При учёте дальнедействующих взаимодействий через 2 и через 3 слоя могут образовываться также шестислойные структуры антисегнетоэлектрического типа (с двумя синклинными парами в элементарной ячейке) и сегнетоэлектрического типа (с четырьмя синклинными парами) [299].

Перейдём теперь к детальному численному расчёту структур и фазовых диаграмм, включающих соразмерные и несоизмеримые фазы. Расчёт структур, соответствующих глобальному минимуму энергии при заданных параметрах модели, с возможностью изменения в каждом смектическом слое и фазы, и модуля параметра порядка проводился следующим образом. Исходная структура образца задавалась случайным набором $|\xi_i|$ и φ_i в смектических слоях образца. Минимизация энергии проводилась численно с использованием модифицированного метода Ньютона [127]. Расчёт проводился в образцах со свободными границами и с периодическими граничными условиями. Для нахождения глобального минимума энергии процедура повторялась $10^3 - 10^6$ раз для различных случайным образом взятых стартовых структур, затем выбиралась структура, соответствующая минимуму энергии. Проводился также расчёт с минимизацией энергии для специально заданных стартовых структур. Комбинирование различных способов расчёта позволяет уверенно определить структуру, стабильную при заданных значениях параметров модели. Для того, чтобы сопоставить полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными, в качестве одной из осей фазовых диаграмм использовалась температура. Это позволяет более легко сравнивать результаты расчётов и экспериментов.

На рисунке 5.6 представлены результаты расчёта фазовой диаграммы для энергии $F = F_0 + F_1$. В проведённых расчётах T_0 — температура перехода между $\text{Sm}A$ и фазами с наклонёнными в слоях молекулами. Горизонтальное сечение левой части фа-

зовой диаграммы при низкой температуре согласуется с результатами аналитических вычислений (рис. 5.2(b)). Образуются фазы SmC^* , SmC_{d6}^* , SmC_{d5}^* , SmC_{d4}^* . При $a_1 > 0$ образуются фазы SmC_A^* , SmC_{d3}^* , SmC_{d10}^* и SmC_{d4}^* (рис. 5.7, 5.8). Фазовая диаграмма симметрична относительно линии $a_1/a_2 = 0$. При высокой температуре из-за биквадратного (четвёртой степени по ξ) взаимодействия барьер между синклинной и антиклинной ориентациями мал. Поэтому межслоевая структура определяется первым и третьим слагаемыми в (5.2). Вблизи температуры перехода в фазу SmA при $|a_1/a_2| < 1$ стабильна структура SmC_α^* с короткошаговой спиралью, несоизмеримая со слоевой периодичностью (рис. 5.7(f)). При низкой температуре энергетический барьер препятствует отклонению ξ в соседних слоях от синклинной или антиклинной ориентации. Фаза SmC_α^* заменяется структурами, соразмерными со слоевой периодичностью.

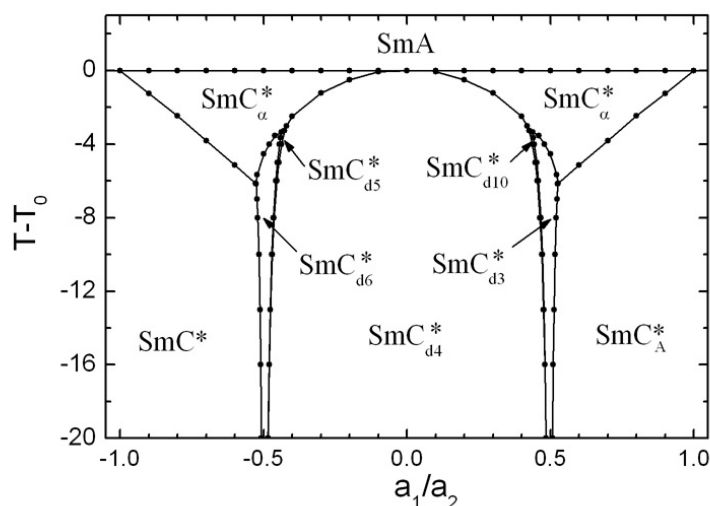


Рис. 5.6. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1$. Структуры с периодичностью $n > 2$ образуются из-за конкуренции между взаимодействием соседних слоёв и через один слой. Области существования фаз симметричны относительно линии $a_1 = 0$. T_0 — температура перехода между фазой SmA и фазами с наклонёнными в слоях молекулами. Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.018$, $b = 0.035$. Из работы [302].

Структура соразмерных фаз, полученная в расчётах с возможностью изменения модуля параметра порядка (рис. 5.6), показана на рис. 5.7(a–e). Прямоугольниками выделены периоды упорядочения. Для простоты на рисунке показаны планарные структуры. В отсутствие хиральности ξ расположены в одной плоскости. Наличие в энергии хирального взаимодействия (5.5) приводит к разориентации плоскостей наклона молекул.

кул в соседних слоях на некоторый угол и к образованию спирали с большим шагом. Зависимость структуры фаз от хиральности обсуждается позднее. Отметим, что добавление к энергии хирального взаимодействия не приводит к принципиальному изменению фазовых диаграмм.

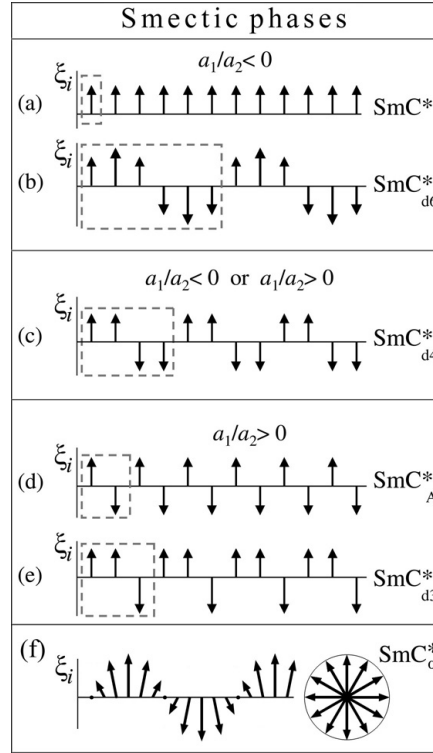


Рис. 5.7. Соразмерные (а–е) и несоразмерные SmC_α^* (f) смектические фазы. Периоды соразмерных структур отмечены прямоугольниками. В структурах SmC_{d3}^* и SmC_{d6}^* модуль параметра порядка изменяется от слоя к слою. Из работы [301].

Последовательности структур, образующиеся при изменении температуры, обсуждаются в следующем разделе. Сейчас более подробно рассмотрим образование структур при различных значениях a_1/a_2 , т.е. горизонтальное сечение фазовой диаграммы. На рисунке 5.9(а) показана зависимость энергии структур (основного состояния) от $|a_1/a_2|$. Если изменить знак отношения a_1/a_2 и одновременно заменить синклинную ориентацию молекул в соседних слоях на антиклинную и наоборот, величина энергии F останется неизменной. Таким образом, для одной величины отношения $|a_1/a_2|$ существуют две структуры с одной энергией, отвечающие разному знаку a_1/a_2 . Из-за симметрии энергии (5.2) относительно знака a_1/a_2 энергии для структур, приведенных в верхней части рис. 5.9(а), одинаковы. Фаза SmC_{d4}^* стабильна при $a_1/a_2 > 0$ и при $a_1/a_2 < 0$.

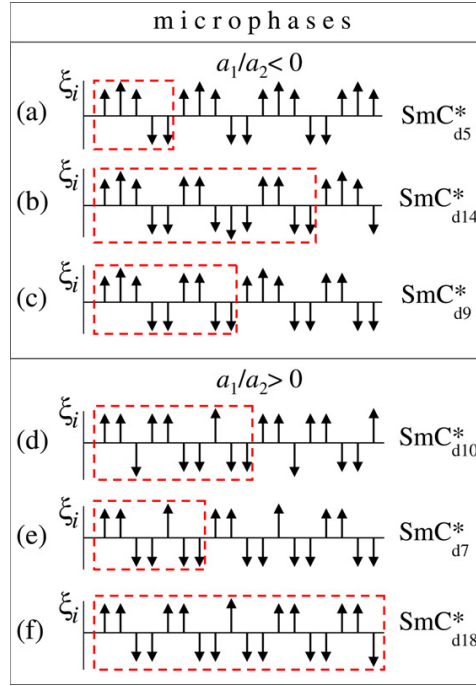


Рис. 5.8. Схематическое изображение полярных микрофаз при $a_1/a_2 > 0$ и $a_1/a_2 < 0$. Последовательность фаз SmC_{d5}^* , SmC_{d14}^* , SmC_{d9}^* образуется между фазами SmC_{d6}^* и SmC_{d4}^* . Фазы SmC_{d10}^* , SmC_{d7}^* и SmC_{d18}^* образуются между фазами SmC_{d3}^* и SmC_{d4}^* . Из работы [301].

Структуры фаз SmC^* , SmC_A^* и SmC_{d4}^* и фаз SmC_{d3}^* , SmC_{d6}^* принципиально различны. В первых трёх структурах от слоя к слою изменяется только фаза параметра порядка. В структурах SmC_{d3}^* и SmC_{d6}^* от слоя к слою изменяется не только фаза, но и модуль параметра порядка (рис. 5.7(b,e)). Пространственное изменение модуля ξ понижает энергию этих структур. Таким образом, двухкомпонентная природа параметра порядка полярных смектических фаз оказывается важной для формирования многослойных полярных структур.

Численные расчёты, кроме перечисленных фаз, указывают на существование ряда соразмерных структур с большей периодичностью, стабильных в узком диапазоне температур и параметров модели (так называемые микрофазы). Так, между SmC_{d4}^* и SmC_{d5}^* образуется структура с периодом 14 слоёв, между SmC_{d4}^* и SmC_{d10}^* — структура с периодом 7 слоёв (рис. 5.8). На рисунке 5.9(b) область стабильности микрофаз показана в увеличенном масштабе. Большую часть диаграммы занимает фаза SmC_{d5}^* для $a_1/a_2 < 0$ и фаза SmC_{d10}^* для $a_1/a_2 > 0$. Следующей является фаза SmC_{d14}^* (SmC_{d7}^*). Структуры микрофаз и их последовательности показаны на рис. 5.8 и 5.10. Ширина SmC_{d9}^* (SmC_{d18}^*) примерно на порядок меньше, чем SmC_{d14}^* (SmC_{d7}^*). Из-за узкого диапа-

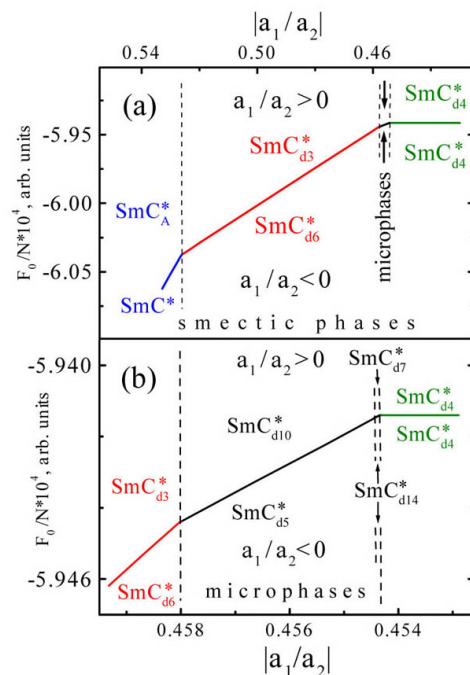


Рис. 5.9. Энергия основного состояния полярных структур (сплошные линии) в зависимости от a_1/a_2 . Для положительных и отрицательных значений a_1/a_2 образуются различные структуры. В узком диапазоне a_1/a_2 вблизи фазы SmC_{d4}^* образуется последовательность микрофаз. Рисунок (b) в увеличенном масштабе показывает область стабильности микрофаз. Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $T^* - T = 4.5 \text{ K}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.015$, $b_1 = 0.04$. Из работы [301].

зона стабильности микрофаз их экспериментальное обнаружение и исследование могут быть затруднены.

Для структуры фаз характерна специфическая симметрия. Не только линии переходов между различными фазами симметричны относительно центральной линии $a_1 = 0$ (рис. 5.6), но и сами структуры обладают определённой симметрией (рис. 5.8). Сегнетоэлектрической SmC^* и сегнетиэлектрическим (SmC_{d5}^* и др.) структурам с левой стороны фазовой диаграммы соответствуют с правой стороны диаграммы антисегнетоэлектрические структуры с удвоенным периодом (SmC_A^* , SmC_{d10}^* и др.). Наоборот, сегнетиэлектрическим структурам (SmC_{d3}^* и др.) с правой стороны фазовой диаграммы с левой стороны соответствуют антисегнетоэлектрические структуры также с удвоенным периодом (SmC_{d6}^* и др.). Структура с меньшим периодом является сегнетиэлектрической, структура с двойным периодом — антисегнетоэлектрической (рис. 5.8). Структуры SmC_{d5}^* , SmC_{d10}^* и микрофазы, также как и SmC_{d3}^* , SmC_{d6}^* , характеризуются изменением модуля параметра порядка от слоя к слою. Для сегнетиэлектрических структур периодичность по фазе и модулю параметра порядка одна и та же, для антисегнетоэлектрических мик-

рофаз периодичность по отношению к модулю параметра порядка в два раза меньше, чем по отношению к фазе.

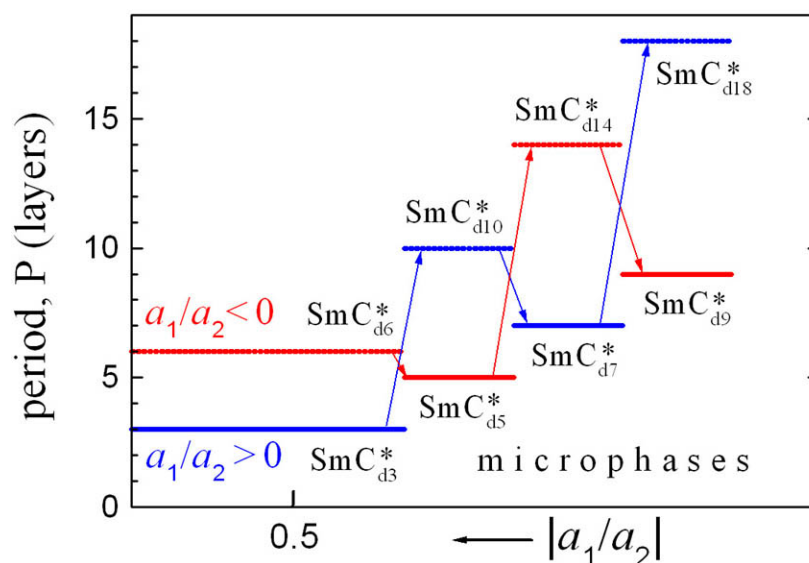


Рис. 5.10. Схематическое изображение «лестниц» из структур, образующихся при изменении a_1/a_2 между SmC_{d3}^* (SmC_{d6}^*) и SmC_{d4}^* фазами. Стрелкой показано направление увеличения $|a_1/a_2|$. В каждой «лестнице» ширина интервала микрофаз уменьшается при уменьшении $|a_1/a_2|$. Области стабильности каждой из микрофаз указаны на рис. 5.9. Из работы [301].

Образование рассмотренных микрофаз подчиняется простому правилу. Стартуя из фазы SmC_{d6}^* (при $a_1/a_2 < 0$) или SmC_{d3}^* (при $a_1/a_2 > 0$) период упорядочения каждой следующей микрофазы можно получить, если вставить кластер, состоящий из двух синклинных слоёв, между двумя кластерами типа $\uparrow\uparrow\uparrow$ (при $a_1/a_2 < 0$, ориентация между кластерами антиклинная) или после слоя, имеющего антиклинную ориентацию с соседями (при $a_1/a_2 > 0$). Таким образом, при последовательном увеличении относительного числа двуслойных кластеров в элементарной ячейке может быть реализован квазинепрерывный переход из фазы SmC_{d6}^* (SmC_{d3}^*) в SmC_{d4}^* . Разумеется, переходы между микрофазами являются переходами первого рода. В «лестницах» на рис. 5.10 сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические структуры чередуются.

Аналоги смектических структур с изменяющимся от слоя к слою модулем параметра порядка могут существовать в других физических системах. В теории сверхпроводимости двухкомпонентный параметр порядка сверхпроводника $\Psi = \Delta \exp(i\varphi)$, где модуль параметра порядка Δ характеризует сверхпроводящую щель в энергетическом спектре, φ — фаза параметра порядка. Как было предсказано в работах Фульде и Ферре-

ла [304] и Ларкина и Овчинникова [305], в сверхпроводнике может реализовываться состояние с пространственным изменением модуля параметра порядка (FFLO-состояние). Это состояние может образоваться, если фермионы с противоположным направлением спинов присутствуют в системе в различной концентрации (например, из-за наличия внешнего магнитного поля). Образование куперовских пар в этом случае будет затруднено, и структура с пространственно изменяющимся модулем параметра порядка может стать выгодной.

Изменение от слоя к слою модуля параметра порядка должно приводить в смектических структурах к существенным особенностям рентгеновского рассеяния. Рентгеновское рассеяние, связанное со структурой фаз, может быть нерезонансным. Интерес прежде всего представляет расчёт интенсивности пиков для фазы $\text{Sm}C_{d3}^*$. Нерезонансные сателлитные пики будут наблюдаться при $Q = (1 \pm s/3)Q_0$, $Q_0 = 2\pi/\bar{d}$, $\bar{d} = (2d_1 + d_3)/3$ — средняя толщина слоя. Предполагая синусоидальное изменение электронной плотности внутри слоя, для модуля фурье-гармоник A_S получим [306]

$$\frac{A_S}{A_0} = -\frac{1}{9} \frac{\Delta d}{\bar{d}} \int_{-\pi}^{5\pi} \varepsilon \sin x \cos(sx) dx. \quad (5.22)$$

где $\Delta d = d_1 - d_3$, $\varepsilon = 2x$ при $-\pi < x < \pi$, $\varepsilon = -2x + 3\pi$ при $\pi < x < 5\pi$. A_0 — модуль основной Фурье-гармоники с Q_0 . Для наиболее интенсивных сателлитных пиков вблизи $Q = Q_0$ получаем:

$$\frac{A_{2/3}}{A_0} = \frac{36\sqrt{3}}{25\pi} \frac{\Delta d}{\bar{d}} \quad (5.23)$$

для $Q = 2Q_0/3$ и

$$\frac{A_{4/3}}{A_0} = \frac{72\sqrt{3}}{49\pi} \frac{\Delta d}{\bar{d}} \quad (5.24)$$

для $Q = 4Q_0/3$. Возможность наблюдения нерезонансного сателлитного рассеяния в фазе $\text{Sm}C_{d3}^*$ являлась одним из предсказаний наших расчётов. К моменту выполнения работ [127, 306] считалось, что сателлитное рассеяние в смектических субфазах может быть только резонансным.

Нерезонансное рассеяние в структуре $\text{Sm}C_{d3}^*$ экспериментально обнаружено в экспериментах, выполненных в Гренобле [307]. В проведённых расчётах [308] при соот-

ветствующем выборе параметров в теории Ландау фазовых переходов получено $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2 \approx 0.7^\circ$ при среднем значении угла наклона молекул в $\text{Sm}C_{d3}^*$ фазе 13° [91]. Это даёт отношение $\Delta d/d = 2.8 \cdot 10^{-3}$. При такой величине $\Delta d/d$ отношение интенсивности главного пика и сателлитного при $Q = 4Q_0/3$ соответствует экспериментально наблюдаемому [307]. Дополнительный аргумент в пользу верности используемой модели заключается в следующем. Согласно (5.22) отношение интенсивностей двух сателлитных пиков при $Q = 4Q_0/3$ и $Q = 5Q_0/3$ должно составлять около 17.5. В эксперименте отношение интенсивностей сателлитных нерезонансных пиков составляет примерно такую же величину [307]. Таким образом, результаты расчёта соответствуют эксперименту.

В теоретической работе [96] указывалось, что нерезонансное сателлитное рассеяние может существовать в фазе $\text{Sm}C_{d4}^*$ из-за нарушения ориентационной упорядоченности и различия электронной плотности в слоях. Однако до настоящего времени нерезонансное рассеяние в фазе $\text{Sm}C_{d4}^*$ не наблюдалось. При отходе от резонанса сателлитные пики в фазе $\text{Sm}C_{d4}^*$ исчезают [8]. В рамках нашей модели нерезонансное рассеяние в фазе $\text{Sm}C_{d4}^*$ наблюдаться не должно.

5.2. Последовательности полярных структур, образующиеся при изменении температуры

Рассчитанная фазовая диаграмма (рис. 5.6) позволяет описать ряд экспериментально наблюдаемых последовательностей структур при изменении температуры. Кроме элементарных переходов $\text{Sm}A - \text{Sm}C^*$ при $a_1/a_2 < -1$ и $\text{Sm}A - \text{Sm}C_A^*$ при $a_1/a_2 > 1$, в области $-1 < a_1/a_2 \lesssim -0.5$ на диаграмме имеется последовательность

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}C^*, \quad (5.25)$$

а в области $1 > a_1/a_2 \gtrsim 0.5$ последовательность

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}C_A^*. \quad (5.26)$$

Следует указать на различие структур фазы $\text{Sm}C_\alpha^*$ при $a_1/a_2 < 0$ и при $a_1/a_2 > 0$. В первом случае угол $\beta = \varphi_{i+1} - \varphi_i$ меньше 90° (структура ближе к синклинной), во втором случае — больше 90° (ближе к антиклинной). Вблизи перехода в $\text{Sm}A$ изменение угла азимутальной ориентации молекул в соседних слоях $\cos \beta = -a_1/a_2$. При $a_1/a_2 < 0$ с уменьшением температуры шаг спирали увеличивается из-за возрастающей величи-

ны барьера и на линии перехода (из SmC_α^* в SmC^* рис. 5.6) становится бесконечным (другими словами, при переходе волновой вектор спиральной структуры непрерывным образом обращается в нуль). При $a_1/a_2 > 0$ шаг спирали при уменьшении температуры уменьшается и на линии перехода в SmC_A^* становится равным двум слоям. Существование двух типов фазы SmC_α^* с различной зависимостью шага спирали от температуры наблюдалось в оптических экспериментах [309, 310]. Переходы из SmC_α^* в SmC_{d4}^* и в другие субфазы (рис. 5.6) происходят со скачкообразным изменением структуры.

Рассмотренные ранее межслоевые взаимодействия достаточны для описания структуры ряда полярных фаз, наблюдающихся в экспериментах. Однако этих взаимодействий оказывается недостаточно для описания многих наблюдаемых температурных последовательностей фаз.

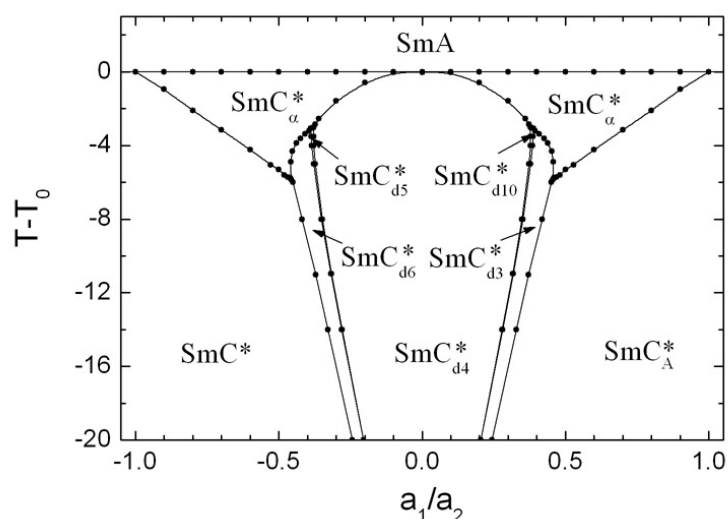


Рис. 5.11. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1 + F_2$. Взаимодействие между соседними слоями F_2 сдвигает область существования фаз, однако фазовая диаграмма остаётся симметричной относительно линии $a_1 = 0$. Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.018$, $b = 0.035$; $b_1 = -0.006$ при $a_1/a_2 < 0$ и $b_1 = 0.006$ при $a_1/a_2 > 0$. Из работы [302].

Рассмотрим влияние биквадратного по ξ взаимодействия на фазовую диаграмму. На рис. 5.11 показана диаграмма, полученная в расчётах с энергией $F = F_0 + F_1 + F_2$. Биквадратное взаимодействие взято с $b_1 < 0$ в левой части диаграммы и с $b_1 > 0$ в правой части. Фазовая диаграмма остаётся симметричной относительно линии $a_1 = 0$. Структуры, ранее полученные в расчётах (рис. 5.6), сохраняются. Области стабильности фаз SmC_{d3}^* и SmC_{d6}^* при уменьшении температуры наклоняются к центру диаграммы,

область фазы $\text{Sm}C_{d4}^*$ сужается, а области фаз $\text{Sm}C^*$ и $\text{Sm}C_A^*$ расширяются.

Фазовая диаграмма рис. 5.11, кроме уже рассмотренных последовательностей фаз (5.25, 5.26), позволяет описать и ряд других последовательностей, наблюдающихся экспериментально. В частности, в правой части диаграммы может быть получен ряд типичных последовательностей с полярными субфазами и низкотемпературной $\text{Sm}C_A^*$ фазой. В зависимости от отношения a_1/a_2 могут реализовываться последовательности

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}C_{d3}^* - \text{Sm}C_A^* \quad (5.27)$$

и

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}C_{d4}^* - \text{Sm}C_{d3}^* - \text{Sm}C_A^* \quad (5.28)$$

Последовательности фаз (5.27, 5.28) наблюдались в полярных жидких кристаллах [3, 97, 311]. На рис. 5.12 показана рассчитанная температурная зависимость модуля параметра порядка для последовательности структур (5.28). Величина температурного диапазона стабильности различных фаз зависит от отношения величин межслоевых взаимодействий (рис. 5.11). В частности, последовательности структур с широкими температурными диапазонами $\text{Sm}C_{d3}^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ [312, 313] могут быть описаны с использованием этого же вида энергии.

Следует сделать замечание о возможности появления различных фаз в рамках использованной модели. Структура $\text{Sm}C_\alpha^*$ и другие субфазы образуются при $|a_1/a_2| < 1$. Это, однако, не означает, что для образования субфаз межслоевые взаимодействия на больших расстояниях (через один слой) должны быть аномально велики. Как уже упоминалось, во взаимодействие между соседними слоями вносят вклад несколько эффектов, часть из которых соответствует $a_1 > 0$, часть $a_1 < 0$. Конкуренция взаимодействий, стабилизирующих синклинную и антиклинную ориентацию в соседних слоях, может приводить к сравнительно малой величине эффективной константы взаимодействия a_1 и к $|a_1/a_2| < 1$. Конкретные величины эффективных межслоевых взаимодействий в настоящее время, по-видимому, не могут быть определены из микроскопической теории с достаточной долей достоверности, что подчёркивает важность используемого нами феноменологического подхода, основанного на теории Ландау.

Рисунок 5.13 демонстрирует влияние взаимодействия через два молекулярных слоя a_3 ($\xi_i \cdot \xi_{i+3}$) на фазовую диаграмму. Согласно теории Чепич и Жекша [117] $a_3 < 0$.

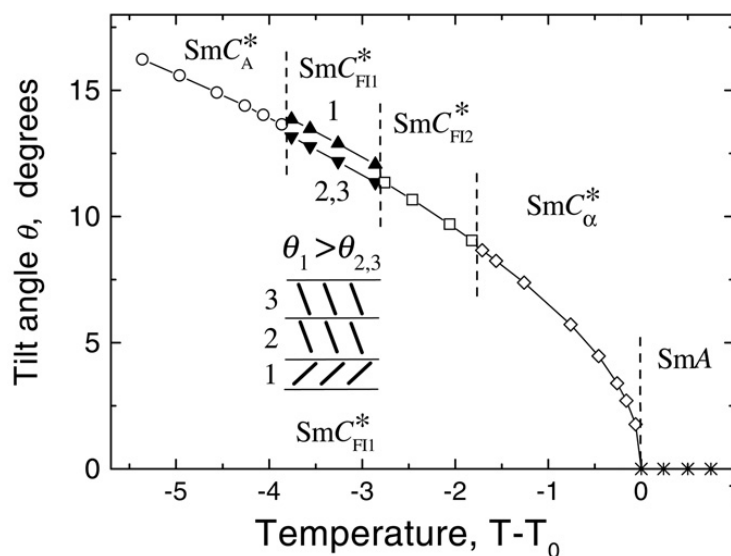


Рис. 5.12. Зависимость модуля параметра порядка от температуры для последовательности фаз (5.28) Параметры модели: $\alpha = 0.015 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_1 = 2.45 \cdot 10^{-3}$, $a_2 = 7 \cdot 10^{-3}$, $b = 5.05 \cdot 10^{-2}$, $b_1 = 4.8 \cdot 10^{-3}$, $f = 9.8 \cdot 10^{-4}$. Из работы [308].

При $a_3 < 0$ взаимодействие через два молекулярных слоя стабилизирует структуру SmC_{d3}^* , диапазон которой увеличивается. Область фазы SmC_{d10}^* также расширяется, но остаётся значительно меньше области фазы SmC_{d3}^* .

Однако наиболее существенные изменения, приводящие к образованию новых последовательностей фаз, происходят в левой части диаграммы. Вид фазовой диаграммы критическим образом зависит от величин межслоевых взаимодействий. На рисунке 5.14 в увеличенном масштабе приведён участок фазовой диаграммы со SmC_{d6}^* и SmC_{d5}^* фазами. Добавление взаимодействия через два молекулярных слоя с $a_3 < 0$ приводит к сужению области стабильности SmC_{d6}^* (рис. 5.14(b)). Такая топология диаграммы позволяет описать температурную последовательность фаз, включающую шестислойную структуру. Антисегнетоэлектрическая шестислойная структура была обнаружена Вангом с соавторами [82] при температуре ниже фазы SmC_α^* . Температурная последовательность фаз (рис. 5.14(b)) при $a_1/a_2 \approx -0.46$

$$\text{SmA} - \text{SmC}_\alpha^* - \text{SmC}_{d6}^* - \text{SmC}_{d5}^* - \text{SmC}_{d4}^* - \text{SmC}^* \quad (5.29)$$

При охлаждении SmC_α^* может переходить в SmC_{d5}^* , а затем в SmC_{d4}^* . Такие переходы

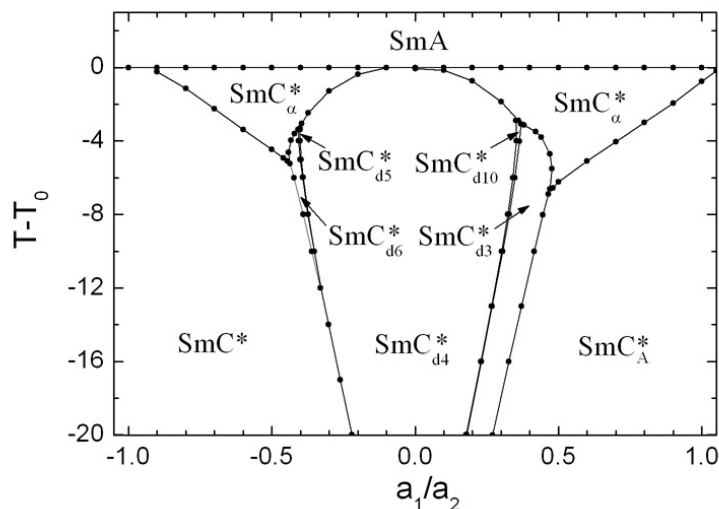


Рис. 5.13. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3$. Добавление дальнедействующего межслоевого взаимодействия с $a_3 < 0$ делает фазовую диаграмму несимметричной. Области стабильности структур SmC_{d3}^* и SmC_{d10}^* увеличиваются, структур SmC_{d5}^* и SmC_{d6}^* уменьшаются. Параметры модели такие же, как на рис. 5.11, $a_3 = -8 \cdot 10^{-5}$. Из работы [302].

наблюдались в эксперименте [314]:

$$\text{SmA} - \text{SmC}_\alpha^* - \text{SmC}_{d5}^* - \text{SmC}_{d4}^* - \text{SmC}^* \quad (5.30)$$

Последовательность фаз (5.29) и её трансформация в электрическом поле обсуждаются в разделе 5.4. Следует отметить, что помимо описанного в [117] механизма возникновения эффективных дальнедействующих межслоевых взаимодействий, может реализовываться ещё один механизм, приводящий к возможности образования шестислойной структуры SmC_{d6}^* . Как уже обсуждалось, в работах [315, 316] было показано, что тепловые флуктуации смектических слоёв способствуют образованию соразмерных фаз SmC_{d3}^* , SmC_{d4}^* и SmC_{d6}^* . Следует, однако, отметить, что в этой модели наибольшая периодичность фаз ограничена шестью слоями. Образование микрофаз с периодом $n > 6$ согласно флуктуационному механизму объяснить не удаётся.

Фазовые диаграммы рис. 5.13, 5.14 позволяют описать последовательность, наблюдавшуюся в ряде работ [82, 317]. Это так называемая «обращённая» последовательность фаз

$$\text{SmA} - \text{SmC}_\alpha^* - \text{SmC}_{d4}^* - \text{SmC}^* \quad (5.31)$$

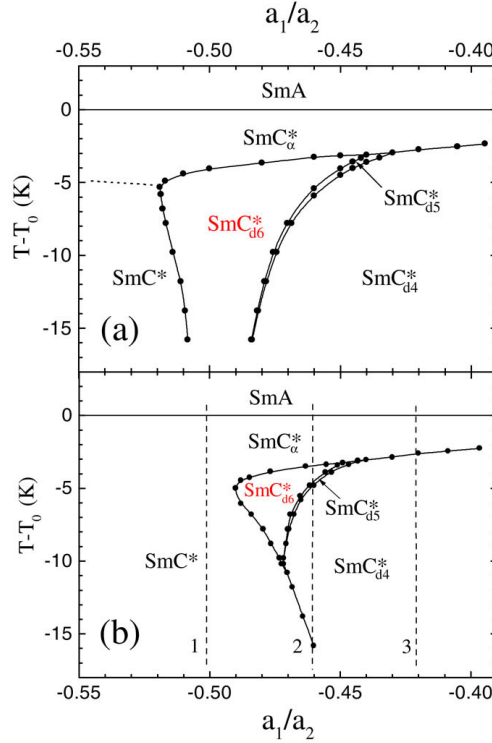


Рис. 5.14. Участок фазовой диаграммы со структурами SmC_{d6}^* и SmC_{d5}^* . (a) Фазовая диаграмма для свободной энергии в виде $F = F_1 + F_2 + F_l$. Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.015$, $b = 0.04$; $f = 2 \cdot 10^{-4}$. (b) Фазовая диаграмма для энергии, содержащей также биквадратное взаимодействие (b_1) и взаимодействие через два слоя (a_3). Пунктиром показаны сечения фазовой диаграммы с различными температурными последовательностями фаз. $b_1 = -8 \cdot 10^{-4}$, $a_3 = -5 \cdot 10^{-5}$. Из работы [300].

Такая последовательность не совсем обычна для полярных жидких кристаллов, поскольку субфазы с соразмерными периодами, как правило, образуются при температуре выше температуры образования антисегнетоэлектрической фазы SmC_A^* . В использованной нами модели последовательность (5.31) получается, наряду с другими, без введения каких-либо дополнительных взаимодействий.

При большой величине взаимодействия между соседними слоями четвертой степени по модулю параметра порядка (5.3) фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3$ приобретает вид, представленный на рис. 5.15. Последовательность фаз, в которой субфазы SmC_{d3}^* и SmC_{d4}^* расположены между фундаментальными фазами

$$\text{SmA} - \text{SmC}^* - \text{SmC}_{d4}^* - \text{SmC}_{d3}^* - \text{SmC}_A^* \quad (5.32)$$

наблюдается в большом числе полярных веществ [318]. Структура основных фаз

и их температурная последовательность совпадают с результатами наших расчётов (рис. 5.15, левая часть фазовой диаграммы). Однако теория предсказывает также возможность наличия антисегнетоэлектрических микрофаз: SmC_{d8}^* между фазами SmC_{d3}^* и SmC_A^* , SmC_{d10}^* между фазами SmC_{d4}^* и SmC_{d3}^* . Структуры десятислойной и восьмислойной микрофаз являются промежуточными между структурами фаз, граничащих с SmC_{d10}^* и SmC_{d8}^* . Обе структуры SmC_{d10}^* и SmC_{d8}^* антисегнетоэлектрические (рис. 5.8).

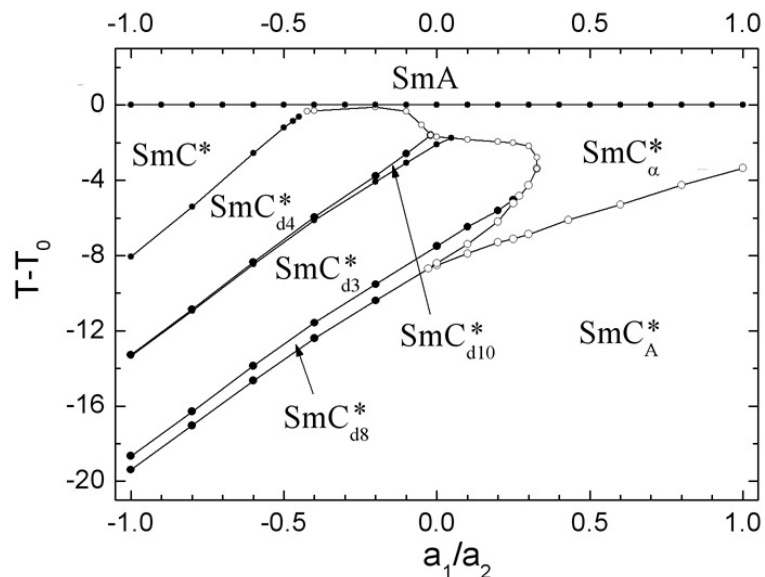


Рис. 5.15. Фазовая диаграмма с высокотемпературной SmC^* фазой и низкотемпературной SmC_A^* фазой. Параметры модели: $\alpha = 0.01$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.018$, $a_3 = -8 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.035$, $b_1 = 0.04$. Из работы [302].

Недавно были проведены тщательные электрооптические исследования переходов между фазами SmC_{d3}^* , SmC_{d4}^* и SmC_A^* [319–321]. Были обнаружены особенности индуцированного полем двулучепреломления между фазами SmC_{d4}^* и SmC_{d3}^* , двухступенчатое изменение двулучепреломления между фазами SmC_{d3}^* и SmC_A^* [319–321]. Особенности двулучепреломления интерпретированы как указание на наличие между структурами SmC_{d4}^* и SmC_{d3}^* антисегнетоэлектрической фазы SmC_{d10}^* ($\text{SmC}_A(2/5)$ в обозначениях работы [321]). Двухступенчатое двулучепреломление указывает на существование антисегнетоэлектрической фазы SmC_{d8}^* ($\text{SmC}_A(1/4)$ в обозначениях работы [321]) между фазами SmC_{d3}^* и SmC_A^* .

Таким образом, расчет даёт не только согласующиеся с экспериментами структуры и температурные последовательности основных фаз, но и описывает тонкие особенности фазовых диаграмм, такие как существование микрофаз (в частности SmC_{d8}^* ,

$\text{Sm}C_{d10}^*$), образующихся в узких температурных интервалах между основными фазами.

Изменение величин межслоевых взаимодействий может привести к исчезновению микрофаз. При доминировании близкодействующих взаимодействий между соседними слоями с $a_1 < 0$, $b_1 > 0$, $b > 0$ получаем переход при охлаждении из сегнетоэлектрика непосредственно в антисегнетоэлектрическую фазу $\text{Sm}C_A^*$

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C^* - \text{Sm}C_A^* \quad (5.33)$$

Такой переход наблюдается в большом количестве веществ [3]. При фазовом переходе происходит изменение не только фазы, но и модуля параметра порядка [322].

Многослойные структуры, часть из которых может быть сопоставлена со смектическими фазами, получаются в модели Изинга [108]. Однако температурные последовательности фаз, в частности, в высокотемпературной области, где в экспериментах во многих веществах образуется $\text{Sm}C_\alpha^*$ фаза, эффекты, связанные с хиральностью, не могут быть получены в этой модели.

Рассмотрим теперь зависимость структуры фаз от хирального взаимодействия. Наиболее сильные эффекты вызываются совместным действием хирального и фрустрационного взаимодействий. И то и другое взаимодействие способствует образованию непланарной структуры. В субфазах помимо образования длинноволновой спирали хиральность приводит к повороту плоскостей наклона молекул в элементарной ячейке, который обычно характеризуют углом разориентации δ . Структура элементарной ячейки ряда фаз при наличии хирального взаимодействия показана на рис. 5.16. Шаг спирали в структурах для параметров, соответствующих рис. 5.16, составляет от 230 до примерно 500 слоёв. Зависимость угла δ от хиральности в субфазах и микрофазах показана на рис. 5.17. Фазы $\text{Sm}C^*$ и $\text{Sm}C_A^*$ образуют непланарные структуры. Обычно закрутка плоскости наклона молекул в $\text{Sm}C^*$ фазе связывается с хиральным взаимодействием. В действительности поворот плоскости наклона между соседними слоями $\Delta\varphi = \varphi_{i+1} - \varphi_i$ не только в $\text{Sm}C_\alpha^*$, но и в $\text{Sm}C^*$ может определяться как хиральным, так и фрустрационным взаимодействием. В объёмном образце $\text{Sm}C^*$ вблизи перехода в $\text{Sm}A$ фазу угол поворота плоскости наклона молекул в отсутствие фрустрации равен

$$\Delta\varphi_0 = \arctan \frac{2f}{|a_1|}. \quad (5.34)$$

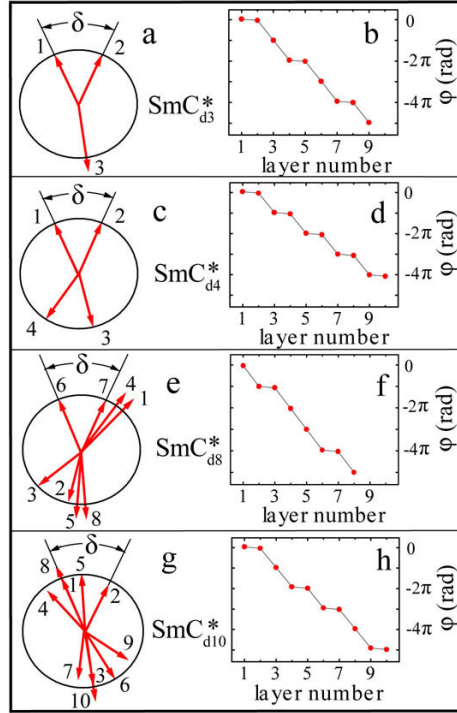


Рис. 5.16. Ориентация ξ_i в элементарной ячейке различных фаз (слева) и угол азимутальной ориентации в элементарной ячейке (справа). Угол δ зависит от хиральности. Различная величина стрелок на (a), (c) и (g) демонстрирует изменение $|\xi|$ от слоя к слою. Шаг спирали около 400 слоёв (SmC_{d3}^*), около 300 слоёв (SmC_{d4}^*), около 230 слоёв (SmC_{d8}^*), около 500 слоёв (SmC_{d10}^*). Параметры модели: $\alpha = 0.01$, $b_0 = 1$, $a_1 = -0.018$, $a_2 = 0.018$, $a_3 = -8 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.02$, $b_1 = 0.04$, $f = 7.5 \cdot 10^{-4}$; $T - T_0 = -16.08\text{K}$ (SmC_{d3}^*), $T - T_0 = -10.68\text{K}$ (SmC_{d4}^*), $T - T_0 = -19\text{K}$ (SmC_{d8}^*), $T - T_0 = -13.28\text{K}$ (SmC_{d10}^*). Из работы [301].

При наличии в энергии обоих взаимодействий $\Delta\varphi$ определяется из уравнения

$$\tan \Delta\varphi - \tan \Delta\varphi_0 = \frac{a_2}{|a_1|} \sin \Delta\varphi, \quad (5.35)$$

где $\Delta\varphi_0$ определяется выражением (5.34). Выражения (5.34) и (5.35) записаны в квадратичном приближении по ξ . Вблизи фазового перехода $\text{SmC}^* - \text{SmA}$ ($\text{SmC}_A^* - \text{SmA}$) для шага спирали p больше 10^2 молекулярных слоёв выражение (5.35) может быть записано в более компактной форме

$$p = p_0 (1 - |a_2/a_1|), \quad (5.36)$$

где p_0 — шаг спирали в отсутствие фрустрации. Таким образом, в присутствии хирального и фрустрационного взаимодействий может существовать своеобразное «взаимо-

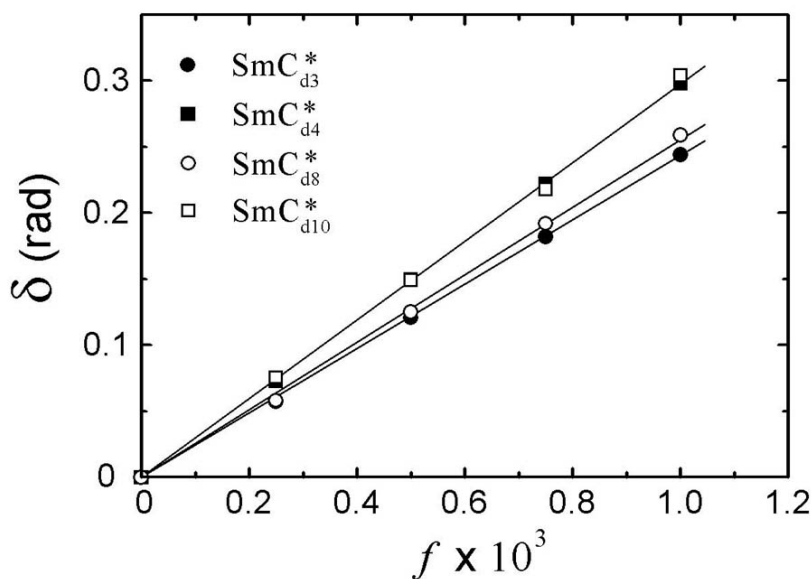


Рис. 5.17. Зависимость угла δ от хиральности для различных фаз. Параметры модели те же, что на рис. 5.16; SmC_{d4}^* (сплошные квадраты, $T - T_0 = -10.68\text{K}$), SmC_{d10}^* (полые квадраты, $T - T_0 = -13.28\text{K}$), SmC_{d3}^* (сплошные точки, $T - T_0 = -16.08\text{K}$), SmC_{d8}^* (полые точки, $T - T_0 = -19\text{K}$). Из работы [301].

действие» (взаимное влияние) между этими эффектами, связанными с хиральностью и фрустрацией, которое может существенно изменить спиральную структуру фаз. На рисунке 5.18(а) показано изменение температурной зависимости шага спирали при увеличении фрустрационного взаимодействия. Заполненные символы соответствуют случаю, когда отсутствует фаза SmC_α^* , т. е. когда в отсутствие хирального взаимодействия структура была бы плоской (шаг спирали $p = \infty$). Если учитывать только хиральное взаимодействие, шаг спирали SmC^* может быть большим (рис. 5.18(а)). Однако при комбинированном действии хирального и фрустрационного членов вблизи перехода $\text{SmC}^* - \text{SmA}$ образуется короткошаговая структура (рис. 5.18(а), кривые 2, 3). Эта структура напоминает фазу SmC_α^* . Температурная зависимость шага спирали также соответствует температурной зависимости в фазе SmC_α^* (рис. 5.18).

Изменение структуры фаз SmC^* и SmC_α^* при увеличении f показано на рис. 5.18(б). При $f = 0$ (в отсутствие хирального взаимодействия) фазовый переход $\text{SmC}^* - \text{SmC}_\alpha^*$ проявляется в образовании закрученной структуры (рис. 5.18(б)), заполненные символы). Хиральное взаимодействие приводит к ненулевой закрутке во всём температурном диапазоне существования структур с ненулевым θ . В этом случае, стро-

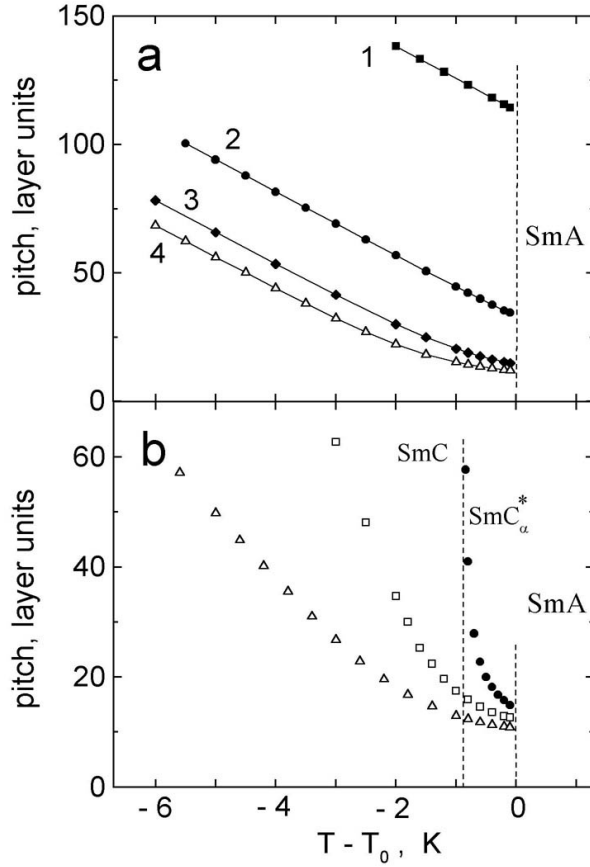


Рис. 5.18. Влияние фрустрационного взаимодействия и хиральности на структуру вблизи фазовых переходов $\text{SmC}^*(\text{SmC}_A^*)\text{--SmA}$. (а) $a_2 = 0$ (кривая 1), $a_2 = 1.5 \cdot 10^{-2}$ (кривая 2), $a_2 = 1.75 \cdot 10^{-2}$ (кривая 3), $a_2 = 1.85 \cdot 10^{-2}$ (кривая 4). Другие параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_1 = -0.018$, $b = 0.05$, $f = 5 \cdot 10^{-4}$. (б) $f = 0$ (тёмные кружки), $f = 2 \cdot 10^{-4}$ (светлые квадраты), $f = 5 \cdot 10^{-4}$ (светлые треугольники). Другие параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_1 = -0.018$, $a_2 = 0.02$, $b = 0.05$. Из-за хиральности качественное различие между фазами SmC^* и SmC_α^* исчезает. Из работы [127].

го говоря, нельзя сказать, где происходит переход, так как симметрия фаз одна и та же. При изменении температуры происходит плавное непрерывное изменение модуля и фазы параметра порядка. Подобное непрерывное изменение шага спирали наблюдалось в ряде веществ [97].

5.3. Раскрутка спиральной структуры антисегнетоэлектрических жидких кристаллов в электрическом поле. Структура солитона в антисегнетоэлектрическом жидком кристалле

Раскрутка спирали антисегнетоэлектрика электрическим полем

Трансформация полярных жидкокристаллических фаз во внешнем поле является актуальным направлением исследований. Интерес к работам в этой области связан в том числе с возможностями практических применений поляных жидких кристаллов. Нами проведен расчёт трансформации спиральной структуры хирального антисегнетоэлектрика в электрическом поле. Рассмотрим вначале простейший вид энергии

$$F = \sum_i \left[\frac{1}{2} a (\xi_i \cdot \xi_{i+1}) + f [\xi_i \times \xi_{i+1}]_z + E P_i \sin \varphi_i \right]. \quad (5.37)$$

В сегнетоэлектрике $a < 0$, в антисегнетоэлектрике $a > 0$. Последнее слагаемое в (5.37) — взаимодействие слоевой поляризации с внешним полем. В расчётах с данным видом энергии величина модуля параметра порядка (угла наклона молекул) в слоях постоянна и не зависит от поля ($|\xi_i| = 1$). Были проведены расчёты для антисегнетоэлектрика с шагом спирали в отсутствие поля p_0 от порядка 19 до 80 слоёв. Для определения поля раскрутки E_h рассчитывались структуры с одним солитоном и без солитонов в образцах с периодом от $3p_0$ до $6p_0$. Для структур с солитоном и без солитонов расчёты проводились при различной величине поля. Поле, при котором энергия структур с солитоном и без солитона сравнивалась, считалось равным E_h . В сегнетоэлектрике для параметров $|f/a| \lesssim 4 \cdot 10^{-2}$ величины поля раскрутки, полученные из численных расчётов и из непрерывной модели [1] совпадали с точностью лучше 0.3%.

Эволюция структуры антисегнетоэлектрика в электрическом поле схематически показана на рис. 5.19(a–e). Можно выделить несколько этапов трансформации: раскрутка спирали антисегнетоэлектрика (рис. 5.19(b)), переход в незакрученную антиклинную структуру (рис. 5.19(c)), трансформация антиклинной структуры в синклинную (рис. 5.19(d,e)). Расчёт раскрутки спирали в антисегнетоэлектрике был проведён впервые. Получена нетривиальная зависимость поля раскрутки спирали от параметров модели. Параллельно с антисегнетоэлектриком рассмотрим процесс раскрутки спирали в сегнетоэлектрике для сопоставления двух процессов раскрутки.

На рис. 5.20 сплошными символами показана рассчитанная численно зависимость периода структуры p/p_0 от поля для SmC_A^* . Параметры модели $a = 1$, $f = 1.975$.

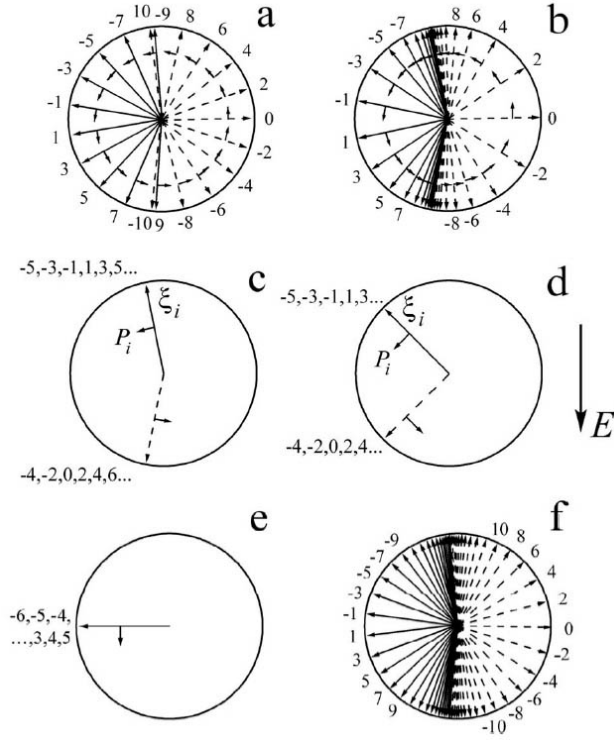


Рис. 5.19. Эволюция закрученной антисегнетоэлектрической структуры в электрическом поле (а–е). Короткими стрелками показано направление слоевой электрической поляризации. (а) Равномерно закрученное состояние в отсутствие поля. (б) Неоднородно закрученное состояние. В образце формируются доменные стенки. Между стенками ξ группируются возле двух направлений. (с) Однородная раскрученная антиклинная структура. (d) Раскрученный антисегнетоэлектрик в большом поле ($E \approx 0.7E_S$). (е) Синклинное состояние. Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $a_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $f/a_1 = 8.5 \cdot 10^{-2}$, $T_0 - T = 5 \text{ K}$. Шаг спирали в отсутствие поля около 18.7 слоёв. (f) Неоднородно закрученное состояние при параметрах модели $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $a_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $f/a_1 = 4.2 \cdot 10^{-2}$, $T_0 - T = 5 \text{ K}$. В отсутствие поля шаг спирали около 37.5 слоёв. Из работы [297].

10^{-2} (кружки). Треугольником и ромбом на рис. 5.20 показаны результаты расчёта для $a = 0.75$, $f = 1.975 \cdot 10^{-2}$, и $a = 1$, $f = 2.965 \cdot 10^{-2}$. Все точки ложатся на одну и ту же зависимость. В электрическом поле спираль деформируется. Период структуры увеличивается с увеличением поля.

Для сегнетоэлектрика выражение, описывающее раскрутку спирали и величину критического поля, полученное в рамках непрерывной модели [134, 135, 139, 324–330], может быть записано для дискретной модели. Межслоевое синклинное взаимодействие $\frac{1}{2}a(\xi_i \cdot \xi_{i+1})$ в выражении (5.37) в непрерывной модели соответствует упругой энергии Франка $\frac{1}{2}K_2(\frac{\partial \varphi}{\partial z})^2$, хиральное взаимодействие $f[\xi_i \times \xi_{i+1}]_z$ — слагаемому $\Lambda(\frac{\partial \varphi}{\partial z})$, где Λ —

параметр Лифшица. Поле раскрутки спирали сегнетоэлектрика в непрерывной модели $E_C = \frac{\pi^4}{4Ph_0^2} K_2$ [250]. Используя связь между двумя моделями [331] можно записать аналитическое выражение для поля раскрутки в дискретной модели

$$E_h = \frac{\pi^2}{8} \frac{f^2}{|a|P_i}. \quad (5.38)$$

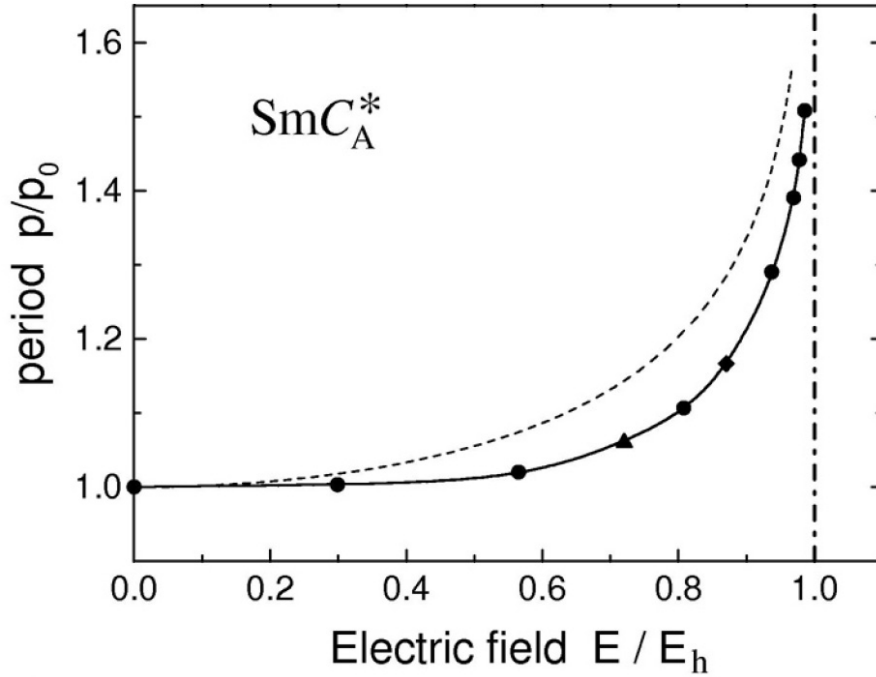


Рис. 5.20. Зависимость относительного периода структуры от поля для антисегнетоэлектрика (точки). Пунктирная линия — зависимость периода от поля для сегнетоэлектрика в непрерывной модели. Параметры модели для антисегнетоэлектрика: $a_1 = 1$, $f = 1.975 \cdot 10^{-2}$. Из работы [323].

Численный расчёт для сегнетоэлектрика при $a_1 = -1$, $f = 1.975 \cdot 10^{-2}$ даёт величину поля раскрутки спирали $E_h P_i \approx 4.8 \cdot 10^{-4}$. Для использованных нами параметров $E_h P_i \approx 4.81 \cdot 10^{-4}$, что хорошо согласуется с результатами численных расчётов. Пунктирной кривой на рис. 5.20 показана зависимость периода структуры сегнетоэлектрика от поля, рассчитанная из непрерывной модели. В сегнетоэлектрике зависимость периода структуры от поля и величина критического поля раскрутки, рассчитанные в дискретной и в непрерывной модели, хорошо согласуются друг с другом.

В антисегнетоэлектрике поле раскрутки спирали существенно больше, чем в сегнетоэлектрике. Зависимости поля раскрутки спирали от параметров модели для сегнетоэлектрика и антисегнетоэлектрика кардинально отличаются. В сегнетоэлектрике E_h

изменяется в соответствии с выражением (5.38). Поле раскрутки спирали увеличивается пропорционально квадрату f (рис. 5.21, точки — результат численного расчёта) и обратно пропорционально взаимодействию между соседними слоями a (рис. 5.22). Для антисегнетоэлектрика ситуация существенно другая. Поле раскрутки спирали пропорционально первой степени хирального взаимодействия f (рис. 5.21) и практически не зависит от a (рис. 5.20). Насколько нам известно, такое поведение критического поля в антисегнетоэлектрике ранее не было известно. Линейная зависимость E_h от f и независимость E_h от a наблюдались в широком диапазоне параметров модели. Интерес представляет зависимость E_h от параметров, непосредственно измеряемых экспериментально, таких как шаг спирали в отсутствие поля. Для большого шага спирали ($p_0 > 30$ слоёв) в сегнетоэлектрической фазе $p_0 = -\pi a/f$, в антисегнетоэлектрике $p_0 = \pi a/2f$. Как правило, шаг спирали в смесях изменяется путём изменения хиральности (f в нашей модели). Критическое поле в сегнетоэлектрике $E_h = \pi^4 |a|/8p_0^2 P_i$ пропорционально p_0^{-2} . Из рис. 5.21 следует, что в антисегнетоэлектрике $E_h \sim f$, то есть $E_h \sim p_0^{-1}$.

Зависимость шага спирали от поля в сегнетоэлектрике и в антисегнетоэлектрике также отличается (рис. 5.20). В малом поле период антисегнетоэлектрика изменяется слабо и резко увеличивается вблизи поля раскрутки (рис. 5.20). Такая зависимость шага спирали от поля связана со структурой $\text{Sm}C_A^*$ фазы. В сегнетоэлектрике локальная поляризация участка с числом слоёв $n \ll p$ пропорциональна nP_i , для пары слоёв $P_F^L \approx 2P_i$. В антисегнетоэлектрике поляризация пары соседних слоёв $P_A^L = 2P_i \sin \alpha/2 \approx P_i \alpha$ существенно меньше, чем в сегнетоэлектрике. Это приводит к слабому изменению шага антисегнетоэлектрика в малом поле. Переориентация молекул в поле уменьшает электростатическую энергию F_E . В сегнетоэлектрике F_E уменьшается из-за поворота плоскости наклона молекул. В антисегнетоэлектрике F_E уменьшается как из-за поворота, так и из-за увеличения α и поляризации P_A^L , которое становится заметным в сильном поле. Это приводит к более резкой зависимости периода от поля вблизи раскрутки по сравнению с сегнетоэлектриком (рис. 5.20). После перехода в раскрученное состояние суммарная поляризация пары соседних слоёв ориентирована параллельно полю, плоскости наклона молекул ориентированы почти параллельно полю в соответствии с экспериментом [332, 333].

Нетривиальный результат, отсутствие зависимости E_h от a можно качественно объяснить следующим образом: при увеличении a увеличивается шаг спирали p_0 , но одновременно увеличивается угол между плоскостями наклона молекул в соседних слоях,

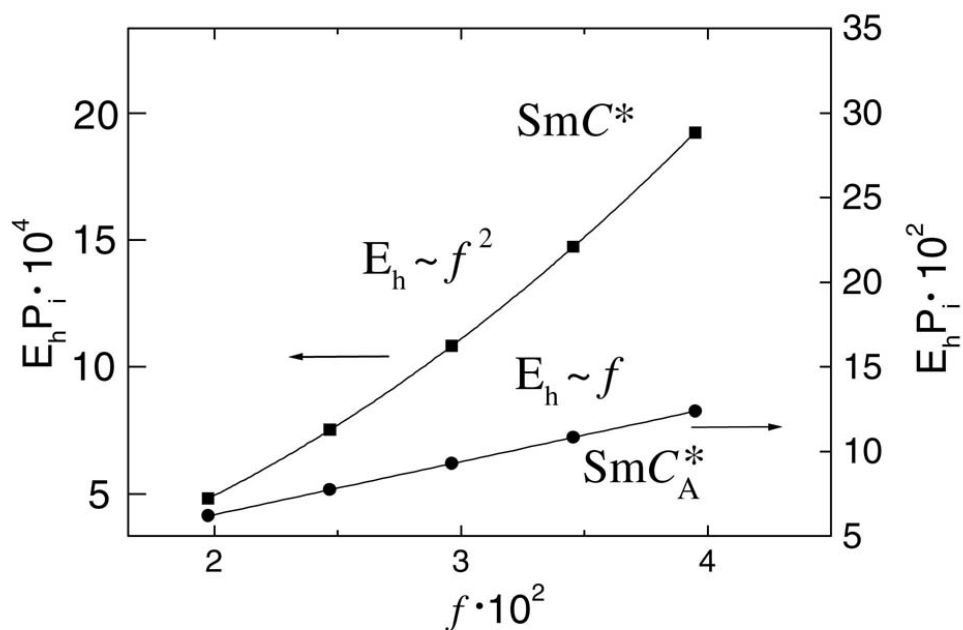


Рис. 5.21. Зависимость поля раскрутки спирали от хирального взаимодействия f в антисегнетоэлектрике и сегнетоэлектрике кардинально отличается. В сегнетоэлектрике $a = -1$, в антисегнетоэлектрике $a = 1$. $f = 1.975 \cdot 10^{-2}$ соответствует шагу спирали в отсутствие поля 79.6 слоёв в антисегнетоэлектрике и 159.2 слоя в сегнетоэлектрике. Точки — результат численного расчёта. Для сегнетоэлектрика линия на рисунке проведена согласно выражению (5.38), для антисегнетоэлектрика линия — подгонка экспериментальных данных линейной зависимостью. Из работы [323].

поэтому уменьшается суммарная поляризация пары слоёв. Увеличение p_0 и одновременное уменьшение локальной средней поляризации приводит к тому, что поле раскрутки при изменении a практически не изменяется. Аналогичная ситуация будет иметь место в сегнетоэлектрике, где $E_h = \pi^2 f / 8 p_0 P_i$, если при увеличении p_0 пропорционально уменьшается P_i .

Отметим, что параметры модели в (5.37) зависят от угла наклона молекул θ . Межслоевые взаимодействия в дискретной модели пропорциональны θ^2 , поляризация P_i увеличивается с увеличением θ . В сегнетоэлектрике и антисегнетоэлектрике следует ожидать одной и той же зависимости критического поля от θ . В частности, в веществах, где $P_i \propto \theta$, критическое поле $E_h \propto \theta$. Сравнивая данные относительно E_h при различных температурах, следует принимать во внимание зависимости от θ .

Оценим поле раскрутки спирали антисегнетоэлектрика с помощью процедуры, аналогичной использованной ранее для сегнетоэлектрика [238]. Энергия однородно за-

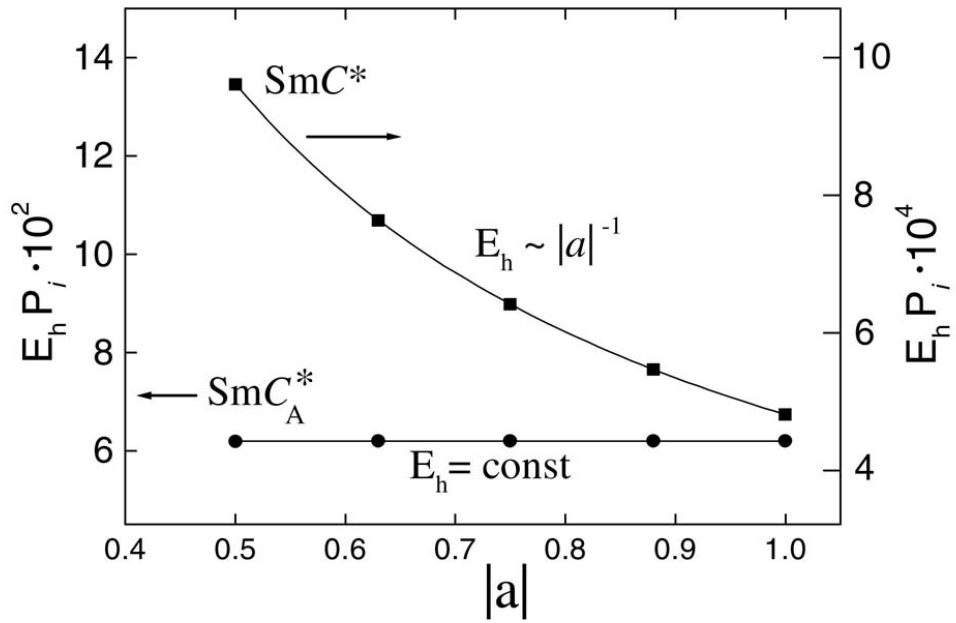


Рис. 5.22. Зависимость поля раскрутки спирали от межслоевого взаимодействия $|a|$ в антисегнетоэлектрике и сегнетоэлектрике. Точки — результат численного расчёта. В антисегнетоэлектрике критическое поле, в отличие от сегнетоэлектрика, не зависит от a . $f = 1.975 \cdot 10^{-2}$, $|a| = 1$ соответствует шагу спирали в отсутствие поля 79.6 слоёв в антисегнетоэлектрике и 159.2 слоя в сегнетоэлектрике. Шаг спирали в отсутствие поля $p_0 \propto |a|$. Для сегнетоэлектрика линия проведена согласно выражению (5.38). Горизонтальная линия соответствует $E_h P_i = 6.2 \cdot 10^{-2}$. Из работы [323].

крученного антисегнетоэлектрика $F_0 = -1/2a \cos \alpha - f \sin \alpha$. Энергия раскрученного антиклинного состояния $F_u = -1/2a \cos \alpha_1 - EP_i \sin \alpha_1/2$, где α_1 — угол между плоскостями наклона молекул в соседних слоях после раскрутки. Поле раскрутки E_h можно оценить, положив $\alpha = \alpha_1$ и $F_0 = F_u$. Для малых α получаем

$$E_h = 2f/P_i. \quad (5.39)$$

Выражение даёт правильную зависимость E_h от f и объясняет независимость поля раскрутки от a . Однако величина критического поля, рассчитанная из (5.39), меньше, чем в наших расчётах. Это неудивительно, поскольку при оценке E_h мы пренебрегали трансформацией спирали в поле, т. е. полагали $\alpha = \text{const}$. Реальное поле раскрутки оказывается больше, поскольку структура с деформированной спиралью, подстраиваясь, может существовать в поле, большем $2f/P_i$. Аппроксимация результатов численного расчёта (рис. 5.21) даёт выражение для критического поля раскрутки спирали антисе-

гнетоэлектрика

$$E_h \approx 3.14f/P_i. \quad (5.40)$$

Коэффициент в (5.40) очень близок к π . Можно предположить, что это не случайное совпадение и что существует точное выражение для поля раскрутки антисегнетоэлектрической спирали в виде $E_h = \pi f/P_i$. Таким образом, получена нетривиальная зависимость поля раскрутки спиральной структуры антисегнетоэлектрика. E_h пропорционально хиральному взаимодействию и не зависит от межслоевого взаимодействия, стабилизирующего антиклинную структуру.

Следует сказать несколько слов о применимости описанных выше результатов, в частности, о возможности использования непрерывной модели и следующих из неё результатов для смектических структур с короткошаговой спиралью. В различных дискретных системах с конкурирующими периодичностями могут возникать последовательности структур, известные как devil's staircase и harmless staircase [334, 335]. В этих последовательностях периоды структур относятся как рациональные числа. Такая последовательность образуется во внешнем поле в фазе $\text{Sm}C_\alpha^*$ или в сегнетоэлектрической структуре с короткошаговой спиралью, формирующейся из-за хирального взаимодействия соседних слоёв [331, 336]. Подобное поведение должно наиболее ярко проявляться в структурах с шагом в отсутствие поля порядка нескольких молекулярных слоёв. Для малого шага спирали поле перехода в планарную структуру оказывается меньше поля, полученного в теории в континуальном приближении (5.38), а зависимость периода от поля является скачкообразной [331]. С увеличением шага спирали поведение структур в поле должно приближаться к поведению, описываемому непрерывной моделью, а зависимость $p(E)$ приближаться к плавной кривой [331, 336].

В антисегнетоэлектрике с коротким шагом спирали трансформация хиральной антисегнетоэлектрической структуры в поле может быть ещё более сложной. При наличии в энергии фрустрационного взаимодействия переход в синклинную структуру может происходить через промежуточные структуры [337].

Структура солитона в антисегнетоэлектрическом жидком кристалле

Остановимся теперь на структуре и свойствах солитонного состояния в антисегнетоэлектрике. Солитонное состояние образуется в электрическом поле, близком к полю раскрутки спирали. В солитонном режиме структура состоит из областей с почти од-

нородной ориентацией антиклинных пар и стенок (солитонов). В антисегнетоэлектрике угол поворота плоскостей наклона молекул между солитонами равен π . Вдали от солитона угол поворота плоскостей наклона молекул $\varphi^W = (\varphi_i - \varphi_{i+2})/2$ близок к нулю. В центре солитона φ^W изменяется от слоя к слою, угол максимален в слоях, имеющих компоненту поляризации, антипараллельную полю (рис. 5.19). Ранее расчёт раскрутки спирали антисегнетоэлектрика был проведён в предположении постоянства модуля параметра порядка $|\xi|$. Рассмотрим эффекты, возникающие из-за изменения величины модуля параметра порядка $|\xi|$ (угла наклона молекул) в поле. В расчётах к энергии (5.37) добавлены слагаемые Ландау (5.1). Величина слоевой поляризации $P_i = c|\xi_i|$. Изменение ориентации φ_i в солитоне сопровождается электроклинным эффектом (изменением угла наклона молекул), знак которого изменяется от слоя к слою. В слоях, имеющих компоненту поляризации параллельно полю, электроклинный эффект положительный, в слоях с компонентой поляризации, антипараллельной полю, электроклинный эффект отрицательный. Вдали от солитона величина угла наклона молекул становится практически постоянной. Эта величина несколько меньше, чем угол наклона в отсутствие поля. Связь между фазой и модулем параметра порядка может быть наглядно проиллюстрирована с помощью фазового портрета солитона, т.е. зависимости между φ_i и θ_i (рис. 5.24). Электроклинный эффект в центральной части солитона может быть достаточно велик.

Из-за особенности структуры антисегнетоэлектрического солитона, где с одной и другой стороны от солитона ориентации молекул в слоях с чётным и нечётным i меняются местами (то есть суммарный угол поворота в солитоне равен π), антисегнетоэлектрический солитон является устойчивым. Благодаря стабильности солитон может сохраняться в поле $E > E_h$. Даже если искусственно уничтожить солитон, положив в области солитона $\xi = 0$ (что соответствует локальному нагреву образца), при релаксации солитонное состояние восстановится. Солитонное состояние может существовать вплоть до перехода в синклинный сегнетоэлектрик. Структура солитона (распределение ориентаций молекул в солитоне) существенно изменяется в интервале полей от E_h до поля перехода в синклинную структуру E_S . При поле, не слишком сильно превосходящем E_h , ориентации ξ_i в солитоне охватывают область углов от 0 до 2π . При этих полях направление поворота ξ_i во всех слоях одно и то же и определяется хиральностью. При увеличении поля полуширина солитона существенно уменьшается [303]. При дальнейшем увеличении поля структура солитона изменяется, происходит трансформа-

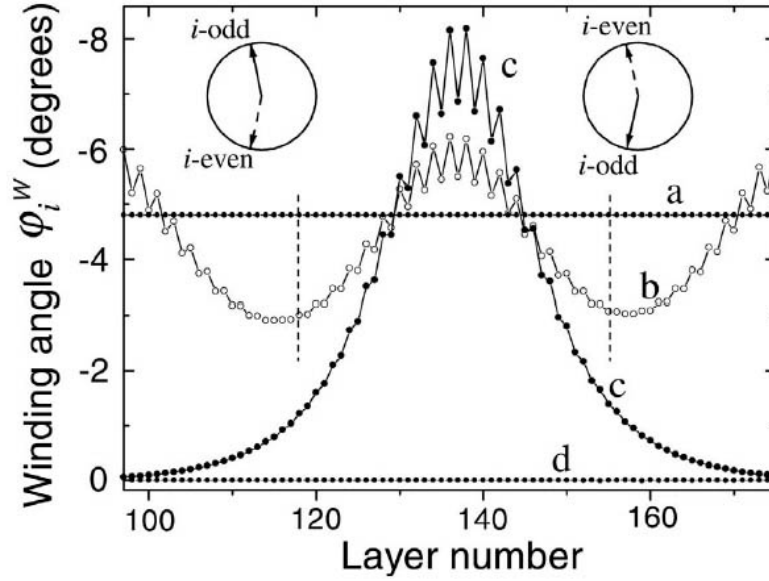


Рис. 5.23. Изменение угла закрутки антисегнетоэлектрика $\varphi^W = (\varphi_i - \varphi_{i+2})/2$ в электрическом поле. (а) Антисегнетоэлектрическое состояние, $E = 0$. Пунктирными линиями отмечен шаг спирали в отсутствие поля. (б) Доменная стенка в электрическом поле ($Ec/a_1 = 2.8 \cdot 10^{-2}$). (с) Солитон в поле, близком к полю раскрутки спирали ($Ec/a_1 = 4.1 \cdot 10^{-2}$). На вставках схематически показана ориентация ξ в чётных и нечётных слоях с двух сторон от солитона. Вдали от солитона ξ ориентируются почти параллельно или антипараллельно полю. (д) Планарное синклинное состояние ($Ec/a_1 = 0.54$). Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $f/a_1 = 4.2 \cdot 10^{-2}$, $T_0 - T = 5 \text{ K}$. Из работы [297].

ция солитона в структуру, в которой во всех слоях ξ ориентированы в секторе углов, меньшем π , слои имеют компоненту поляризации, параллельную электрическому полю. В этой структуре поворот ξ_i с чётными и нечётными i происходит в противоположном направлении. Солитон исчезает при переходе в синклинную однородную структуру.

Отрицательный электроклинный эффект сохраняется и после перехода в раскрученное состояние. Это поведение можно наблюдать при наличии в энергии барьерного слагаемого:

$$F = F_0 + \sum_i \left[\frac{1}{2} a_1 (\xi_i \cdot \xi_{i+1}) + b [\xi_i \times \xi_{i+1}]^2 + f [\xi_i \times \xi_{i+1}]_z + E P_i \sin \varphi_i \right], \quad (5.41)$$

где F_0 описывается выражением (5.1).

Рассмотрим особенности перехода из антиклинной структуры в синклинное состояние (рис. 5.25). В отсутствие энергетического барьера переход является переходом вто-

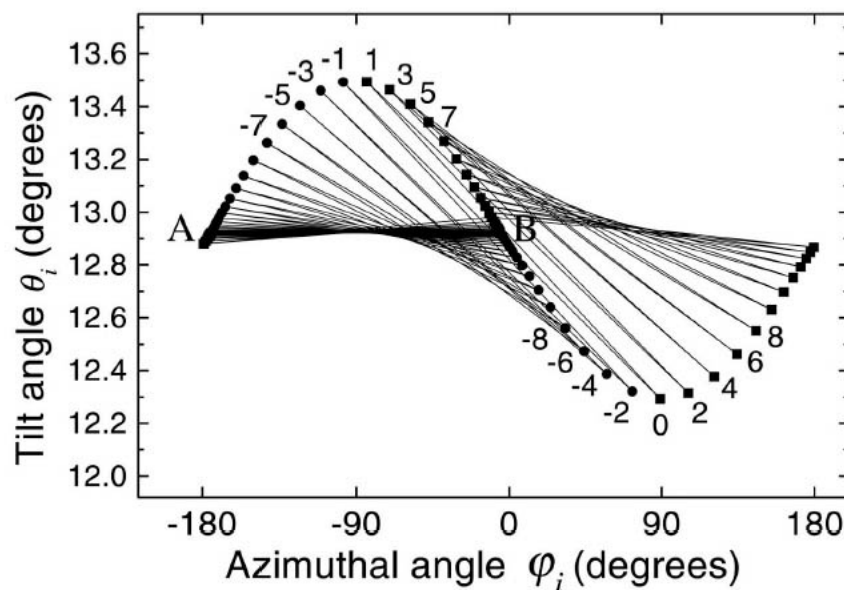


Рис. 5.24. Фазовый портрет антисегнетоэлектрического солитона. Зависимость модуля параметра порядка от фазы параметра порядка показана точками. Номера слоёв отсчитываются от центра солитона. Слоям в центральной части солитона соответствуют точки в верхней и нижней части фазового портрета. Параметры модели: $\alpha=0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0=1$, $a_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $f/a_1 = 4.2 \cdot 10^{-2}$, $Ec/a_1 = 4.1 \cdot 10^{-2}$, $T_0 - T = 5 \text{ K}$. Из работы [297].

рого рода (рис. 5.25(a), квадраты). При наличии энергетического барьера промежуточные непланарные состояния становятся менее выгодными и поле перехода в однородное планарное сегнетоэлектрическое состояние уменьшается (кружки, рис. 5.25(a)). Другим эффектом наличия барьера является изменение характера перехода в синклинное состояние: при большой величине барьера переход становится переходом первого рода. Для параметров, соответствующих рис. 5.25, трикритическая точка, в которой род перехода изменяется со второго на первый, расположена при температуре $T_0 - T \approx 8 \text{ K}$. При переходе первого рода как фаза, так и модуль параметра порядка меняются скачком (ромбы, рис. 5.25(a,b)).

В раскрученном антисегнетоэлектрике при наличии барьера угол наклона уменьшается при увеличении поля (рис. 5.25(b)). Уменьшение продолжается вплоть до перехода в планарное сегнетоэлектрическое состояние, в котором поляризации всех слоёв ориентированы параллельно полю. После перехода угол наклона молекул увеличивается при увеличении поля, т.е. имеет место обычный электроклинный эффект. Угол наклона достигает своего значения в отсутствие поля только при полях, существенно превышающих поле перехода в синклинную структуру.

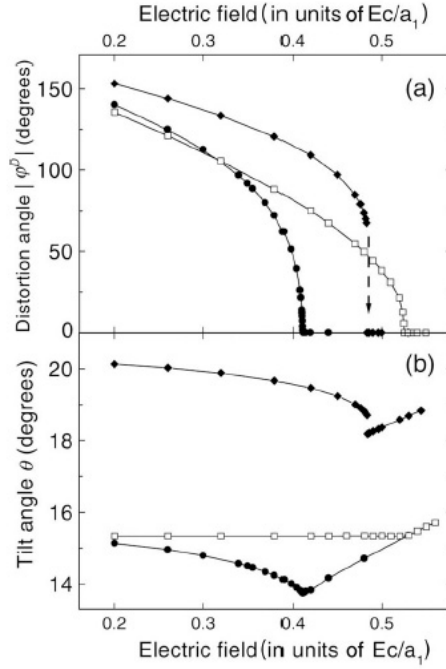


Рис. 5.25. Зависимость угла деформации $\varphi^D = \varphi_{i+1} - \varphi_i$ и угла наклона молекул от поля в раскрученной антисегнетоэлектрической структуре. Квадраты и кружки соответствуют случаю перехода второго рода в отсутствие барьера и при наличии барьера. При переходе первого рода как фаза, так и модуль параметра порядка изменяются скачком (ромбы). В антисегнетоэлектрической структуре при наличии барьера имеет место обратный электроклинный эффект, при котором угол наклона молекул уменьшается при увеличении поля. Параметры модели: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $f/a_1 = 4.2 \cdot 10^{-2}$, $b = 0$, $T_0 - T = 7 \text{ K}$ в отсутствие барьера (квадраты); барьер $b = 3 \cdot 10^{-2}$, $T_0 - T = 7 \text{ K}$ (кружки) и $T_0 - T = 12 \text{ K}$ (ромбы, переход первого рода). Из работы [297].

5.4. Поведение полярных субфаз в электрическом поле

Ранее рассматривались индуцированные полем переходы в геликоидальных фазах, в которых закрутка связана с хиральностью. Нами рассчитана трансформация в поле спиральной структуры, образованной в результате фрустрационного взаимодействия. Обнаружено, что переход в плоскую структуру качественно отличается для случая хирального и фрустрационного взаимодействия. При фрустрационном взаимодействии переход в плоскую структуру происходит без раскрутки спирали через промежуточную структуру SmC_S^* с необычным распределением ориентации молекул. Энергия системы для случая фрустрационного и хирального взаимодействия может быть записана в виде:

$$F = \sum_i \left[\frac{1}{2} a_1 (\xi_i \cdot \xi_{i+1}) + \frac{1}{8} a_2 (\xi_i \cdot \xi_{i+2}) + f [\xi_i \times \xi_{i+1}]_z + E P_i \sin \varphi_i \right]. \quad (5.42)$$

Величина модуля параметра порядка в слоях считается одинаковой, $|\xi_i| = 1$. Для структур, образованных в результате хирального взаимодействия, переход к плоской структуре во внешнем поле связан с раскруткой спирали. Сплошной линией на рис. 5.26(а) показана зависимость периода структуры p/p_0 от поля E/E_0 для сегнетоэлектрика (спиральной структуры с большим периодом), образованного в результате хирального взаимодействия (т.е. при $a_2 = 0$). E_0 — поле перехода в плоскую структуру, p_0 — шаг спирали в отсутствие поля. С увеличением поля период структуры увеличивается, спираль раскручивается. Как показано ранее, для больших величин p_0 зависимость p/p_0 от E/E_0 имеет универсальный вид. При $E = E_0$ в континуальной модели период становится бесконечным и образуется планарная структура. Раскрутка спирали происходит и в других фазах (например, в холестерике), в которых закрученная структура образована из-за хирального взаимодействия. В фазе $\text{Sm}C_\alpha^*$ (т.е. при малых p_0), образованной в результате хирального взаимодействия, также происходит раскрутка спирали. В малом поле период изменяется квазинепрерывно [331], однако при большом поле раскрутка происходит скачкообразно [331, 336].

В электрическом поле поведение фазы $\text{Sm}C_\alpha^*$, образованной в результате фрустрационного взаимодействия, кардинально отличается от поведения фаз, в которых закрутка связана с хиральностью. Без поля в фазе $\text{Sm}C_\alpha^*$ направление вектора ξ монотонно поворачивается (рис. 5.27(а)). Точками на рис. 5.26(а) показаны результаты расчёта для структуры с шагом в отсутствие поля около 6.9 молекулярных слоёв. В малом поле спираль деформируется и период структуры несколько возрастает. Однако при критическом поле $E_S/E_0 \approx 0.47$ происходит скачкообразный переход, при котором структура кардинально изменяется. После перехода направление ξ испытывает прецессию вокруг угла $\varphi = -\pi/2$ в секторе углов от $\varphi = -\pi/2 + \beta$ до $\varphi = -\pi/2 - \beta$ (рис. 5.27(б)). Напомним, что ориентация ξ под углом $-\pi/2$ соответствует ориентации слоевой поляризации параллельно полю. Точками на рис. 5.27(с) показана азимутальная ориентация ξ_i после перехода в новое состояние. После перехода ориентация молекул с хорошей точностью описывается синусоидальной функцией $\varphi(N) = -\pi/2 + \beta \sin(2\pi N/p + \alpha)$. Будем обозначать эту новую структуру $\text{Sm}C_S^*$.

При увеличении поля амплитуда синусоидальной модуляции β уменьшается (рис. 5.26(б), рис. 5.27(с)) и при критическом поле E_0 становится нулевой. После этого все ξ_i ориентируются в одном направлении под углом $\varphi = -\pi/2$, так что поляризация слоёв ориентируется вдоль электрического поля. В отличие от фазы $\text{Sm}C^*$ и других ге-

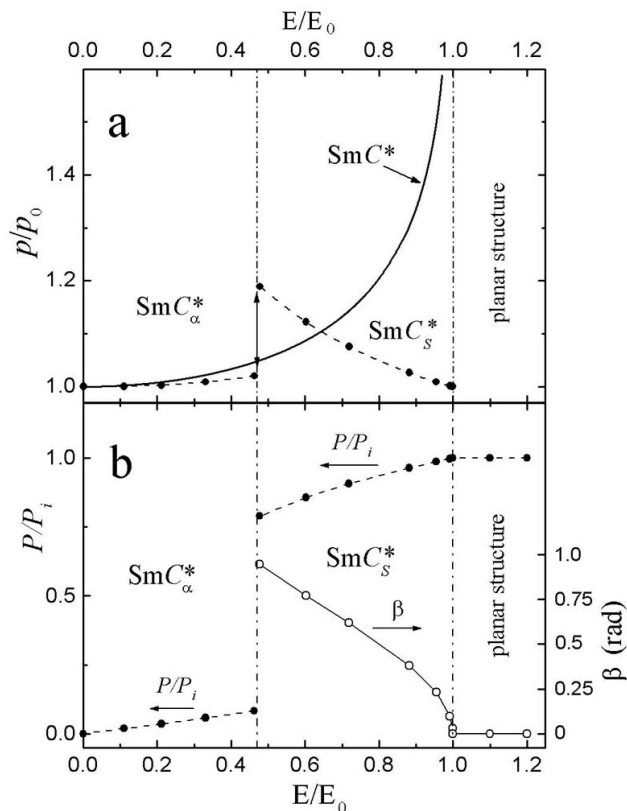


Рис. 5.26. (а) Зависимость периода структуры p/p_0 от поля E/E_0 для фазы SmC^* , образованной в результате хирального взаимодействия (сплошная линия). E_0 — критическое поле перехода в планарную структуру, p_0 — период структуры в отсутствие поля. Для фазы SmC_α^* , образованной в результате фрустрационного взаимодействия, переход в планарную структуру происходит через промежуточную модулированную структуру SmC_S^* (точки). Параметры модели: $a_1 = -0.011$, $a_2 = 0.018$, $f = 0$. Переход $SmC_\alpha^* \rightarrow SmC_S^*$ происходит при $E_S/E_0 \approx 0.47$. (б) Зависимость поляризации P/P_i и амплитуды осцилляций β от поля. P — поляризация структур SmC_α^* и SmC_S^* , P_i — слоевая поляризация. Из работы [338].

ликоидальных структур, в которых период увеличивается при увеличении поля, в фазе SmC_S^* период модулированной структуры уменьшается с увеличением поля и при переходе в планарную структуру остаётся конечным (рис. 5.26(а)). Отметим, что период структуры вблизи поля перехода в планарную структуру близок к периоду фазы SmC_α^* в отсутствие поля p_0 .

Качественное объяснение необычного поведения фазы SmC_α^* , образованной фрустрационным взаимодействием, в электрическом поле заключается в следующем. В отсутствие хирального взаимодействия оба направления поворота плоскости наклона молекул от слоя к слою (по часовой стрелке и против часовой стрелки) равноправны и имеют

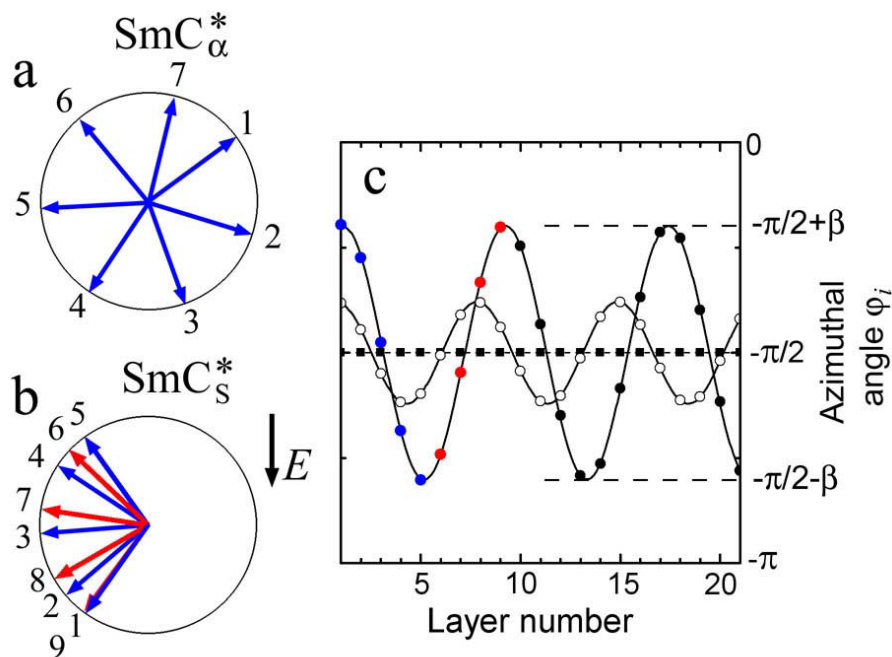


Рис. 5.27. (а) Ориентация ξ_i в фазе SmC_α^* ($E = 0$). В SmC_S^* структуре (b) после перехода все вектора ξ_i ориентированы в секторе углов 2β . (с) Периодическое изменение азимутального угла φ_i в модулированной структуре SmC_S^* . При увеличении поля амплитуда модуляции β непрерывно уменьшается и становится нулевой в поле E_0 . Сплошными кружками показаны данные при $E/E_0 \approx 0.48$, полыми кружками при $E/E_0 \approx 0.88$, квадратами при $E/E_0 = 1.1$. Из работы [338].

одну и ту же энергию. Это может быть одной из причин, приводящих к образованию фазы SmC_S^* . Второй причиной является то, что в фазе SmC_S^* электростатическая энергия всех слоёв отрицательна. У фазы SmC_α^* в электрическом поле поляризация становится ненулевой из-за деформации геликоидальной структуры. До перехода деформация спирали и возникающая поляризация малы. При переходе $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}_S^*$ электрическая поляризация структуры скачкообразно возрастает (более чем в 6 раз). В структурах с хиральным взаимодействием раскрутка сопровождается образованием деформированной структуры [138, 336]. Переход из фазы SmC_S^* в планарную структуру происходит при уменьшении амплитуды синусоидальных осцилляций (рис. 5.27(c)).

Рассмотрим влияние хирального взаимодействия на образование фазы SmC_S^* . Хиральное взаимодействие стабилизирует одно направление закрутки. Когда к энергии добавляется хиральное взаимодействие, шаг структуры SmC_α^* уменьшается, но сама структура качественно не изменяется (см. предыдущий раздел, рис. 5.18). Однако хиральное взаимодействие существенно изменяет картину перехода $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}_S^*$. На рис. 5.28 по-

казано влияние хирального взаимодействия на переход $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}_S^*$. Критическое поле перехода $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}_S^*$ увеличивается практически линейно при увеличении хирального взаимодействия (сплошные точки на рис. 5.28). Амплитуда осцилляций β_S при переходе в фазу SmC_S^* уменьшается (полые точки). Заметим, что даже при наличии хирального взаимодействия изменение угла φ от слоя к слою в фазе SmC_S^* остаётся синусоидальным, хотя хиральное взаимодействие делает выгодным только одно направление закрутки. При большом значении хирального взаимодействия $f > 7.3 \cdot 10^{-4}$ фаза SmC_S^* не образуется. Исходная фаза SmC_α^* в поле переходит в планарную структуру по обычному механизму путём раскрутки спирали.

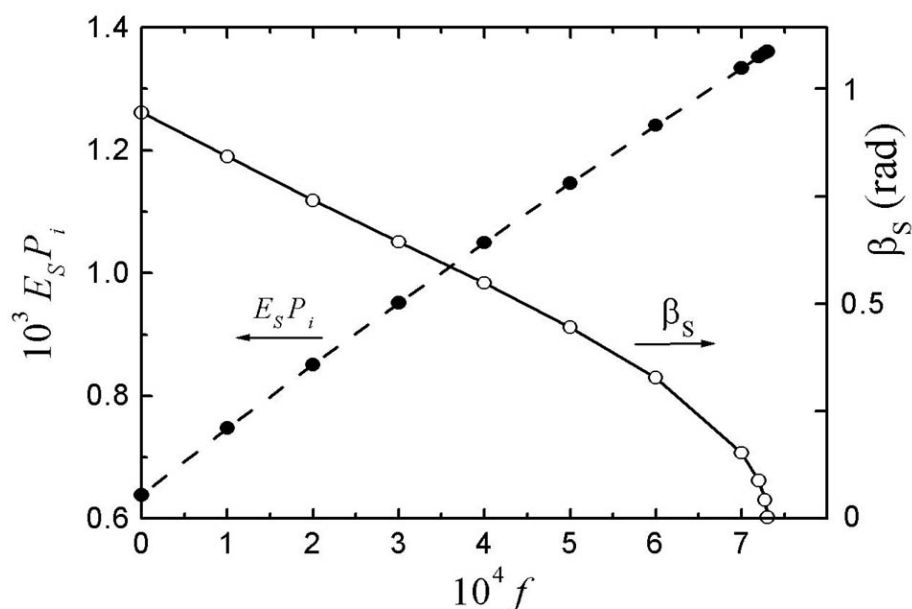


Рис. 5.28. Влияние хирального взаимодействия на переход $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}_S^*$. Критическое поле перехода в SmC_S^* фазу E_S увеличивается с увеличением хиральности (заполненные символы). Угол β_S при переходе в структуру SmC_S^* уменьшается при увеличении хиральности (полые символы). При большой величине хиральности ($f > 7.3 \cdot 10^{-4}$) структура SmC_S^* не образуется. Из работы [338].

Структура, похожая на SmC_S^* , получена словенской группой в численных расчётах структуры сверхтонких плёнок [339]. Изучались структуры, образующиеся в электрическом поле в плёнках, для случая, когда в объёмном образце в отсутствие поля имеется фаза SmC_α^* . В расчётах при увеличении поля в ряде случаев происходил скачкообразный переход в плёнке с изменением направления поворота молекул от слоя к слою. В частности, переход получен в сверхтонкой плёнке толщиной 7 слоёв. В то время как

в отсутствие поля и в малом поле направление поворота молекул от слоя к слою одно и то же, при некотором поле образуется осциллирующая (antihelical) структура, в которой направление поворота в слоях от первого до четвертого и от четвертого до седьмого противоположно. Переход в осциллирующую структуру в плёнках наблюдался в отсутствие хиральности и при малой величине хирального взаимодействия. Таким образом, структура, наблюдавшаяся в плёнке, а также её особенности близки к структуре SmC_S^* , полученной нами в расчётах для объёмного образца. Отметим, что переход в объёмном образце происходит при более высоком значении поля, чем в плёнке. В плёнках переход в осциллирующую структуру происходит только для некоторых толщин плёнок (и параметров модели). В объёмном образце в расчётах нами получен переход в структуру SmC_S^* в широком диапазоне периодов и параметров модели. Например, в плёнке толщиной 5 слоёв переход в осциллирующую структуру не наблюдался [339]. В объёмном образце для тех же параметров происходит переход в структуру SmC_S^* . Таким образом, структура и поведение объёмного образца и тонких плёнок в поле может существенно отличаться. Причиной того, что переход в осциллирующую структуру в плёнках наблюдается только в ряде случаев для некоторых параметров модели [339] может быть влияние поверхностей плёнки. Как неоднократно отмечалось, поверхности играют очень важную роль в образовании структур и, в частности, в переориентации молекул при изменении температуры или внешнего поля. В свободно подвешенных плёнках, образованных веществами с геликоидальными фазами, переориентация ξ_i в одной половине плёнки наблюдалась при высокой температуре, когда угол наклона молекул в середине плёнки мал [94, 196, 199, 200, 340]. Если поляризации верхней и нижней половины плёнки из-за закрутки плоскости наклона молекул направлены под большим углом друг к другу, переориентация ξ в половине плёнки может быть энергетически выгодна. В этом случае направление поворота молекул от слоя к слою в середине плёнки может измениться и образуется структура, похожая на SmC_S^* .

Критические поля перехода в планарную структуру E_0 и в структуру SmC_S^* сильно уменьшаются при увеличении периода в отсутствие поля p_0 . Однако отношение E_0/E_S остаётся практически постоянным. Модулированная структура SmC_S^* также образуется в поле, когда в выражение для свободной энергии входят слагаемые Ландау (5.1).

Насколько нам известно, в аналитических расчётах структуры, подобной SmC_S^* , получено не было. Ряд особенностей структуры SmC_S^* заставляют предположить, что имеются фундаментальные причины её образования. Такими особенностями являются:

синусоидальное распределение φ_i в $\text{Sm}C_S^*$, близость отношения полей перехода в $\text{Sm}C_S^*$ и в планарную структуру для различных первоначальных периодов.

Обнаружение сложных температурных последовательностей полярных субфаз сделало актуальным расчёты этих структур в электрическом поле для интерпретации полученных различными методами экспериментальных данных. Открытие полярной смектической структуры с периодом 6 молекулярных слоёв [82] стало важным этапом в исследованиях полярных фаз, т. к. оно показало возможность существования структур с большим периодом. Результаты экспериментов по рентгеновскому рассеянию [82, 341] и электрооптических измерений [314], выполненных в одном и том же веществе, дают отличающиеся последовательности фаз [82, 341]

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}C_{d6}^* - \text{Sm}C_{d4}^* - \text{Sm}C^* \quad (5.43)$$

и [314]

$$\text{Sm}A - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}C_{d5}^* - \text{Sm}C_{d4}^* - \text{Sm}C^* \quad (5.44)$$

Различие в интерпретации экспериментальных данных относится к структуре, образующейся между фазами $\text{Sm}C_\alpha^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$. Данные рентгеновских исследований [82, 341] однозначно указывают на то, что период структуры составляет 6 молекулярных слоёв. Структура $\text{Sm}C_{d6}^*$ интерпретировалась авторами как антисегнетоэлектрическая [82]. В то же время, согласно электрооптическим данным [314] фаза, образующаяся между $\text{Sm}C_\alpha^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$, является сегнетиэлектрической. Нами был проведён расчёт структур в электрическом поле, который позволил прояснить картину и снять кажущееся противоречие между экспериментальными результатами, полученными разными методами. Расчёт проведён для энергии $F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + F_E$. Рассчитанная фазовая диаграмма $E - T$ показана на рис. 5.29.

В отсутствие поля последовательность фаз $\text{Sm}A$, $\text{Sm}C_\alpha^*$, $\text{Sm}C_{d6}^*$, $\text{Sm}C_{d4}^*$, $\text{Sm}C^*$ соответствует экспериментально наблюдаемой [82]. Кроме этого, в расчётах между фазами $\text{Sm}C_{d6}^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ в узких температурных диапазонах получены $\text{Sm}C_{d5}^*$ и $\text{Sm}C_{d9}^*$ фазы. Температурный диапазон $\text{Sm}C_{d9}^*$ фазы менее 0.001 K. В периоде упорядочения $\text{Sm}C_{d9}^*$ содержатся последовательности слоёв $\text{Sm}C_{d5}^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ фаз. Из-за узкого температурного диапазона и малой разнице энергий в экспериментах $\text{Sm}C_{d9}^*$ может не наблюдаться. В

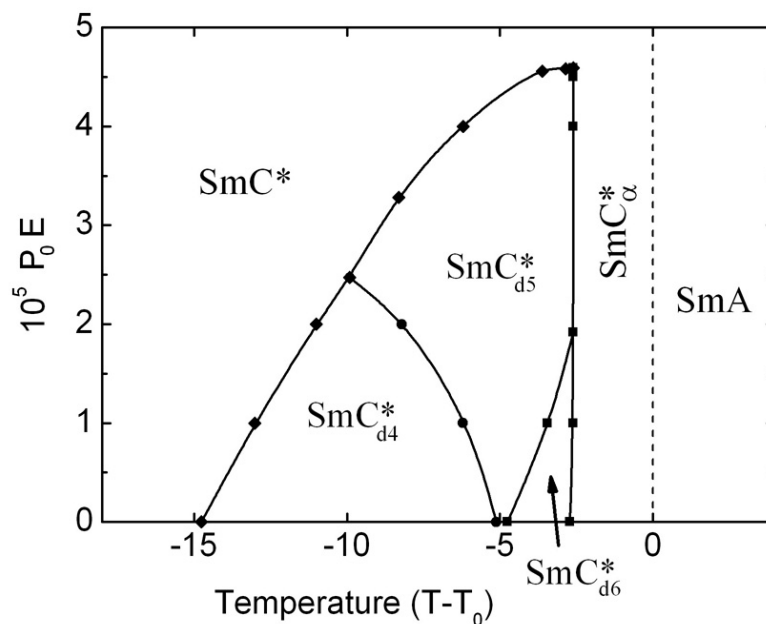


Рис. 5.29. Рассчитанная фазовая диаграмма температура – электрическое поле. T_0 — температура перехода из SmA в структуры с наклонёнными молекулами. Узкая прослойка фазы SmC_{d5}^* в поле трансформируется в широкую область стабильности. Параметры модели: $\alpha = 0.01\text{K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_1 = -0.00693$, $a_2 = 0.015$, $a_3 = -5 \cdot 10^{-5}$, $b = 0.04$, $b_1 = -8 \cdot 10^{-4}$. Из работы [342].

области, где расчёт указывал на наличие SmC_{d5}^* фазы, в рентгеновских экспериментах была зарегистрирована неупорядоченная структура. В поле температурный диапазон структур изменяется (рис. 5.29). Поляризация элементарной ячейки SmC_{d5}^* достаточно большая ($1/5$ от слоевой поляризации). Поле стабилизирует сегнетоэлектрическую структуру, которая становится выгоднее соседних с ней антисегнетоэлектрических фаз SmC_{d4}^* и SmC_{d6}^* . Температурный диапазон фазы SmC_{d5}^* увеличивается. Аналогичное увеличение диапазона промежуточной фазы при увеличении поля наблюдалось в эксперименте [314]. В малом поле низкотемпературная граница области SmC_{α}^* фазы практически вертикальна, что соответствует результатам наших расчётов (рис. 5.29). Исчезновение фазы SmC_{d4}^* , полученное в расчёте, также согласуется с экспериментом. В большем поле ширина фазы SmC_{d5}^* уменьшается, поскольку сегнетоэлектрическая структура SmC^* является более выгодной. При поле выше критического $P_0 E \approx 4.6 \cdot 10^{-5}$ фаза SmC_{d5}^* полностью исчезает. Фаза SmC_{α}^* переходит в плоскую фазу SmC^* . При этом в отсутствие хиральности может образоваться осциллирующая структура SmC_S^* . Таким образом, наш расчёт описывает основные особенности экспериментальной диаграммы $E - T$ [314].

Произведённые расчёты демонстрируют возможность описания смектических структур и их последовательностей с помощью дискретной теории Ландау фазовых переходов. Основные результаты данной главы заключаются в следующем:

1. С использованием модели Ландау фазовых переходов показано, что полярные смектические структуры могут быть образованы с пространственным изменением фазы и модуля параметра порядка. Изменение параметра порядка может приводить к образованию многообразия полярных структур. В расчётах получены последовательности структур при изменении температуры, соответствующие экспериментально наблюдаемым.
2. Указаны особенности рентгеновского рассеяния, характерные для структур с изменением модуля параметра порядка (нерезонансный характер сателлитных пиков, их относительная интенсивность). Предсказанное нерезонансное рассеяние в SmC_{dz}^* структуре было обнаружено экспериментально. С использованием модели Ландау фазовых переходов показана возможность существования антисегнетоэлектрика с шестислойной периодичностью. Шестислойная смектическая структура была обнаружена экспериментально [82].
3. Рассчитана трансформация в электрическом поле структуры SmC_α^* фазы с сегнетоэлектрическим типом упорядочения, образованной фрустрационным взаимодействием. Механизм перехода в плоскую структуру отличается от переходов спиральных структур, образованных хиральным взаимодействием.
4. Рассчитана структура солитона в антисегнетоэлектрике, его эволюция при изменении величины поля. Изменение модуля параметра порядка в электрическом поле наиболее существенно в области солитона и имеет немонотонный ход вдоль спиральной структуры.
5. Впервые рассчитана раскрутка спирали антисегнетоэлектрического жидкого кристалла во внешнем электрическом поле. Показано, что зависимости периода структуры от поля и критического поля раскрутки спирали от материальных параметров кардинальным образом отличаются от известной ранее раскрутки спирали сегнетоэлектрика.

ГЛАВА 6 Фазовые переходы в тонких свободно подвешенных смектических плёнках

В данной главе представлены результаты исследования структур и фазовых переходов в тонких смектических плёнках. Изучены переходы, индуцированные поверхностью и ограниченным размером образцов с образованием структур, не наблюдающихся в объёмных образцах. Исследовано влияние поверхности на кристаллизацию в тонких свободно подвешенных плёнках смектического C жидкого кристалла.

6.1. Фазовые переходы в полярных свободно подвешенных плёнках, влияние поверхности и ограниченных размеров на межслоевое упорядочение

Изучение трансформации структуры и фазовых переходов в образцах малых размеров и тонких плёнках является важным направлением исследований в физике жидких кристаллов. К началу выполнения диссертационной работы было опубликовано значительное число статей по исследованиям тонких свободно подвешенных плёнок сегнетоэлектрических жидких кристаллов. В то же время фазовые переходы и структуры в тонких плёнках антисегнетоэлектрических жидких кристаллов к началу выполнения работы были исследованы гораздо меньше. Нами проведены исследования межслоевого упорядочения и фазовых переходов в тонких смектических плёнках антисегнетоэлектрических жидких кристаллов.

Рассмотрим вначале измерения, выполненные на смектическом жидком кристалле TFMHPBC с последовательностью фаз в объёмном образце $\text{Sm}C_A^* - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}A$. Исследования проведены с использованием оптической микроскопии и измерений отражения поляризованного света. Измерения отражения поляризованного света от тонких плёнок в электрическом поле позволили получить информацию о структуре плёнок. Напомним, что для тонких плёнок интенсивность отражения пропорциональна квадрату $(n^2 - 1)$, где n — показатель преломления (см. Главу 2). В смектиках с наклонёнными молекулами величина показателя преломления зависит от ориентации поляризации света относительно плоскости наклона молекул. Отношение интенсивностей отражённого света для поляризации, параллельной и перпендикулярной плоскости наклона молекул, служит мерой внутрислоевой анизотропии.

На рисунке 6.1 приведены результаты измерений интенсивности отражения линейно поляризованного света от тонких плёнок в антисегнетоэлектрической структуре. Отражение измерялось для двух поляризаций: параллельной ($I_{||}$) и перпендикулярной

($I_{\perp}$) направлению электрического поля. Поведение плёнок с чётным и нечётным числом слоёв в электрическом поле различно (рис. 6.1). Для плёнок с нечётным числом слоёв интенсивность отражения больше для света, поляризованного перпендикулярно направлению электрического поля. Для плёнок с чётным числом слоёв ситуация обратная. Поскольку для тонких плёнок интенсивность отражения тем больше, чем больше показатель преломления (2.2), то есть больше для поляризации света, параллельной плоскости наклона молекул, результаты измерений свидетельствуют о том, что в плёнках с чётным числом слоёв плоскость наклона молекул ориентируется параллельно электрическому полю, в плёнках с нечетным числом слоёв – перпендикулярно полю. Это поведение сохраняется во всём температурном диапазоне антисегнетоэлектрической фазы. Впервые описанный эффект наблюдался визуально с использованием поляризационного микроскопа в группе Кларка [74]. Однако количественных измерений проведено не было.

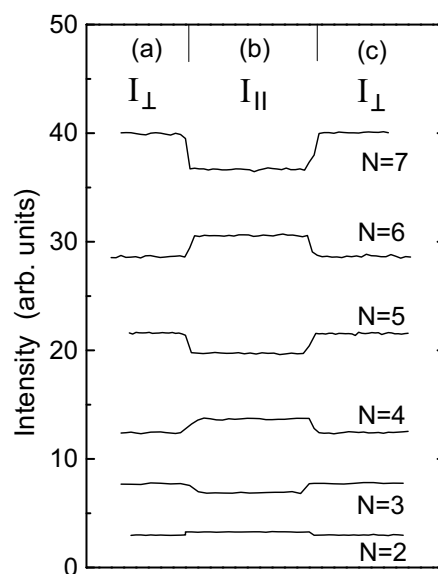


Рис. 6.1. Интенсивность отражения линейно поляризованного света для двух поляризаций от свободно подвешенных плёнок TFMHPBC в SmC_A^* фазе. Относительная интенсивность отражения зависит от чётности числа слоёв в плёнке. N — число молекулярных слоёв в плёнке.

В тонких плёнках антисегнетоэлектрика различное направление ориентации плоскости наклона молекул по отношению к электрическому полю и эффект чётности связаны с существованием поперечной и продольной электрической поляризации в плён-

ках с нечётным и чётным числом слоёв [74, 198]. Собственная поляризация каждого смектического слоя перпендикулярна плоскости наклона молекул, а ее направление в соседних слоях противоположно. На границе двух молекулярных слоёв антисегнетоэлектрика имеется поляризация, лежащая в плоскости наклона молекул [343]. В плёнках с чётным числом слоёв эта поляризация, а также поверхностная поляризация [74] приводят к тому, что вся плёнка имеет продольную поляризацию. Изменение направления собственной поляризации соседних слоёв на 180° приводит к обращению поперечной поляризации в ноль. Плёнки с нечётным числом слоёв обладают поперечной поляризацией, поскольку поляризация одного молекулярного слоя некомпенсирована. Так как молекулы возле двух поверхностей плёнки наклонены в одну и ту же сторону, продольная поляризация обращается в ноль.

На рис. 6.2 представлена зависимость относительной интенсивности отражения $I_{\perp}/I_{\parallel}$ от температуры для плёнок в SmC_A^* фазе. Ширина диапазона антисегнетоэлектрической фазы с уменьшением толщины плёнки увеличивается. Для плёнок с нечетным числом слоёв $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$, для плёнок с чётным числом слоёв $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$. Уменьшение оптической анизотропии с увеличением толщины плёнки вызвано уменьшением вклада поверхностного упорядочения в анизотропию толстых плёнок. До выполнения данной работы измерения отражения проводились в плёнках сегнетоэлектрического жидкого кристалла. В тонких плёнках сегнетоэлектрика вне зависимости от числа слоёв $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$.

В температурном интервале ниже температуры объёмного фазового перехода $\text{SmC}_A^*-\text{SmA}$ переходов в сверхтонких плёнках не наблюдалось (рис. 6.2). На рис. 6.3 приведена температурная зависимость интенсивности отражения света, поляризованного перпендикулярно направлению электрического поля для плёнок различной толщины. При температуре, превышающей температуру фазового перехода в объёмном образце, обнаружены переходы, которые сопровождаются резким изменением интенсивности отражения (рис. 6.3). Изменение интенсивности отражения при переходе связано с переориентацией плоскости наклона молекул по отношению к направлению электрического поля. Плёнки с чётным и нечётным числом слоёв ведут себя различным образом: в плёнках с нечётным числом слоёв первый переход приводит к уменьшению интенсивности, в плёнках с чётным числом слоёв она увеличивается. Другим отличием поведения плёнок различной толщины является число переходов. В плёнках с нечётным числом слоёв при высокой температуре наблюдается второй переход с увеличением интенсивности (в плёнке толщиной 3 слоя этот переход происходит при температуре порядка 96°C

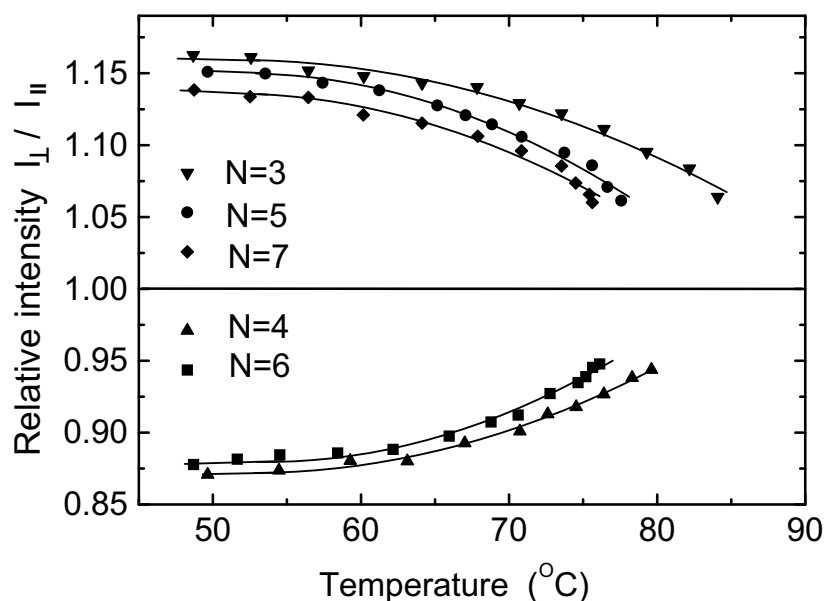


Рис. 6.2. Зависимость относительной интенсивности отражения $I_{\perp}/I_{\parallel}$ от температуры для плёнок TFMHPBC в SmC_A^* фазе. N — число молекулярных слоёв в плёнке. Из работы [344].

в сильном электрическом поле 600 В/см). В тонких плёнках с чётным числом слоёв наблюдается один переход, за исключением плёнки толщиной 2 слоя, в которой скачкообразного изменения интенсивности не происходит во всём температурном интервале стабильности плёнки (по крайней мере, вплоть до 98°C).

Параллельно с измерениями поляризованного отражения проводились исследования плёнок с использованием оптической микроскопии. В сверхтонких плёнках переходы удавалось визуализировать с использованием деполаризованной микроскопии. На рисунке 6.4(а–с) приведены фотографии плёнки TFMHPBC толщиной 8 молекулярных слоёв. Трансформация структуры при переходах особенно наглядна при наличии в плёнках линейных дефектов (2π -стенок). Именно такие участки плёнок приведены на рис. 6.4. В использованной геометрии наблюдений в антисегнетоэлектрической фазе плёнка с чётным числом слоёв выглядит как тёмное поле с двумя светлыми полосами, соответствующими 2π -стенкам (рис. 6.4(а)). Нагрев плёнки до температуры 75°C приводит к появлению новой структуры (участок в нижней части фото 6.4(б)). Фронт перехода на рис. 6.4(б) при нагревании движется снизу вверх. В высокотемпературной структуре вид 2π -стенок меняется (темные полосы на светлом фоне, рис. 6.4(с)). Это свидетельствует о том, что направление поляризации в этой структуре отличается

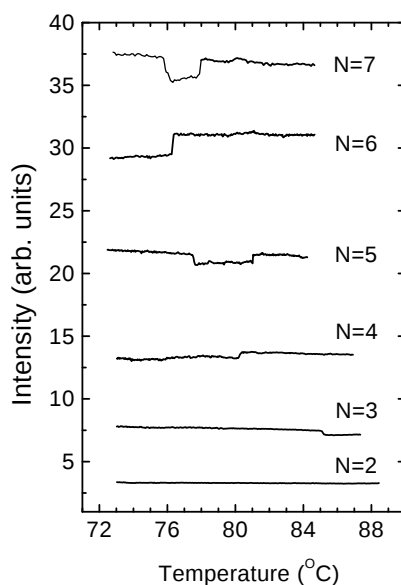


Рис. 6.3. Зависимость интенсивности отражения линейно поляризованного света от температуры для тонких плёнок TFMHPVC. Плоскость поляризации света перпендикулярна электрическому полю. В плёнках с чётным числом слоёв ($N > 2$) наблюдается один переход, в то время как в плёнках с нечётным числом слоёв происходят два перехода (в плёнке с $N = 3$ второй переход наблюдается при 96°C). $E = 50$ В/см. Температуры переходов увеличиваются с уменьшением толщины плёнки. Из работы [344].

от направления поляризации в плёнке с антиклинным упорядочением (в антисегнето-электрической фазе). Наличие резкой границы между двумя состояниями указывает на то, что переход происходит с резким поворотом плоскости наклона молекул в слоях (при плавном повороте плоскости наклона молекул фронт перехода был бы размыт). В плёнках с нечётным числом слоёв ситуация обратная (рис. 6.4(d-f)). В антисегнето-электрической фазе в использованной геометрии наблюдений плёнка выглядит светлой с тёмными полосами, соответствующими 2π -стенкам. При переходе плёнка становится тёмной со светлыми полосами [345].

Чтобы выяснить, какова при высокой температуре взаимная ориентация плоскости наклона молекул в соседних слоях (является ли структура плёнок планарной), были проведены измерения оптической анизотропии этих структур. Результаты измерений представлены на рис. 6.5. Заполненные символы соответствуют данным для плёнок в электрическом поле 35 В/см. Точки с $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$ ($I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$) соответствуют структурам, обладающим поперечной (продольной) поляризацией. Основным результат этих измере-

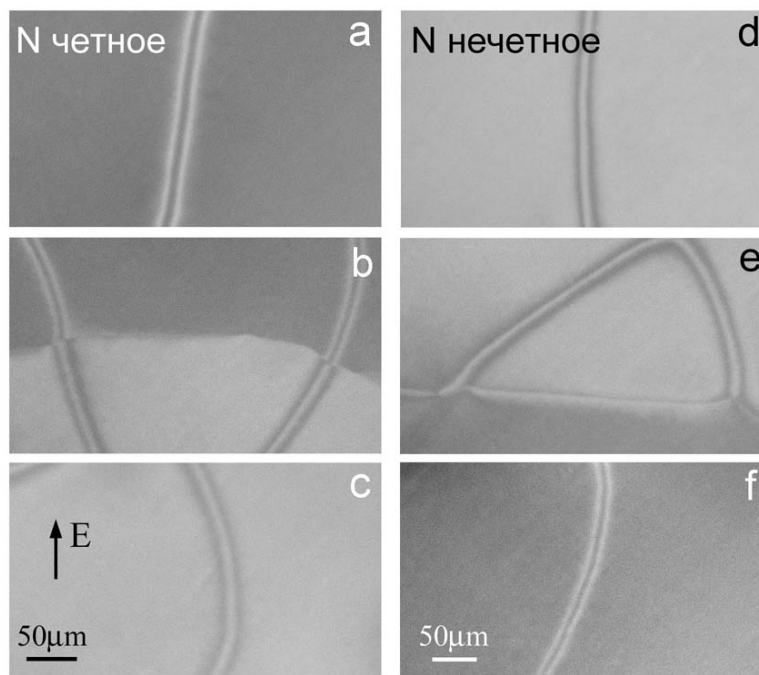


Рис. 6.4. Переход при изменении температуры в плёнке TFMHPVC с чётным (a–c) и нечётным (d–f) числом слоёв. (a) Фотография плёнки толщиной 8 слоёв в антисегнетоэлектрической фазе при $T = 70.7^\circ\text{C}$. Плоскость наклона молекул параллельна электрическому полю. В деполяризованном свете плёнка тёмная со светлой 2π -стенкой. (b) Переход при нагреве ($T = 75^\circ\text{C}$): появляется область высокотемпературной фазы с поперечной поляризацией. Фронт перехода при нагреве движется снизу вверх. (c) Состояние при высокой температуре с поперечной поляризацией ($T = 75.7^\circ\text{C}$). В плёнке с нечётным числом слоёв (d–f) переход при нагреве происходит из состояния с поперечной поляризацией ($T = 70.4^\circ\text{C}$, d) в состояние с продольной поляризацией ($T = 75^\circ\text{C}$, f). $N = 8$, $E = 8.8$ В/см (a–c); $N = 9$, $E = 7.5$ В/см (d–f). Фотографии сняты в деполяризованном свете. Из работы [345].

ний состоит в том, что во всём температурном диапазоне существования плёнок с ненулевым углом наклона молекул оптическая анизотропия остаётся отличной от нуля, т. е. плоскости наклона молекул не образуют короткошаговой спирали. Структура с короткошаговой спиралью (порядка или меньше толщины плёнки), по оптическим свойствам должна быть близка к одноосной. Оптическая анизотропия в плоскости слоёв может существовать, но ее величина должна быть существенно меньше, чем в SmC_A^* . Можно рассмотреть два случая перехода в структуру с короткошаговой спиралью: непрерывное изменение шага спирали при изменении температуры и скачкообразная переориентация молекул. При непрерывном изменении шага спирали анизотропия должна существенно изменяться и становиться меньше, чем в SmC_A^* фазе. Подобного непрерывного изменения нами не наблюдалось (рис. 6.5). Постепенное уменьшение оптической анизотропии

с увеличением температуры связано с уменьшением угла наклона молекул выше температуры объёмного фазового перехода в SmA [186,187]. При скачкообразном переходе в структуру с короткошаговой спиралью выше перехода могут существовать состояния с $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$ и с $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$, но величина анизотропии также должна быть меньше, чем в фазе SmC_A^* до перехода. Изменение анизотропии при переходе также должно зависеть от толщины плёнки. В наших измерениях наблюдалось только малое изменение анизотропии $|I_{\perp}/I_{\parallel} - 1|$ при переходе (рис. 6.5). Следовательно, ориентации плоскостей наклона молекул в различных слоях можно считать копланарными.

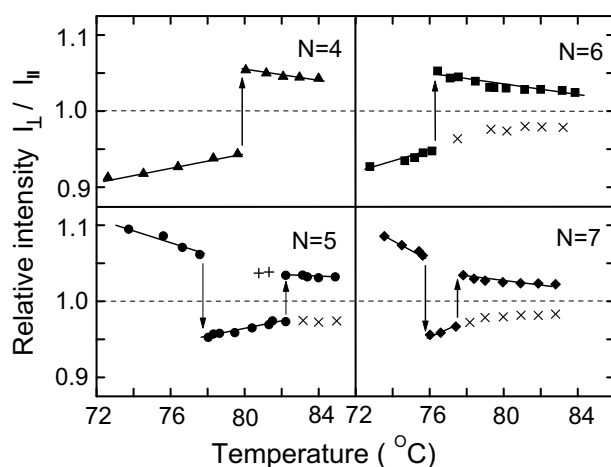


Рис. 6.5. Относительная интенсивность отражения $I_{\perp}/I_{\parallel}$ в области температур, где наблюдаются переходы. Стрелками указаны переходы при нагревании. Сплошными символами показаны данные, полученные при поле 35 В/см. Крестами показаны данные при более низком ($\times$) и высоком ($+$) поле. Точки с $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$ и $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$ соответствуют состояниям с поперечной и с продольной поляризацией. N — число молекулярных слоёв в плёнке. Из работы [344].

При высокой температуре интенсивность отражения и температуры переходов зависят от величины электрического поля. На рисунке 6.6 в качестве примера показана зависимость оптического отражения от электрического напряжения при фиксированной температуре для плёнки толщиной 5 молекулярных слоёв. В зависимости от величины поля плёнка может находиться в двух состояниях, путём изменения величины напряжения она может быть переведена из одного состояния в другое. Эти два состояния плёнки характеризуются противоположной реакцией интенсивности отражения на изменение направления электрического поля на 90° (рис. 6.6). При малом напряжении плёнка находится в состоянии с продольной поляризацией (левая часть рис. 6.6) при

большом напряжении поляризация плёнки поперечная (правая часть рис. 6.6). Картина зависимости типа доминирующей поляризации от температуры и электрического напряжения показана на рис. 6.7 для плёнок толщиной 5 и 6 слоёв. Величина напряжения, при которой происходит переход между структурами с продольной и поперечной поляризацией, определялась по резкому изменению относительной интенсивности $I_{\perp}/I_{\parallel}$. Переходы при изменении напряжения происходят с гистерезисом. Заполненные символы на рис. 6.7 соответствуют переходу при увеличении поля, полые — при уменьшении поля.

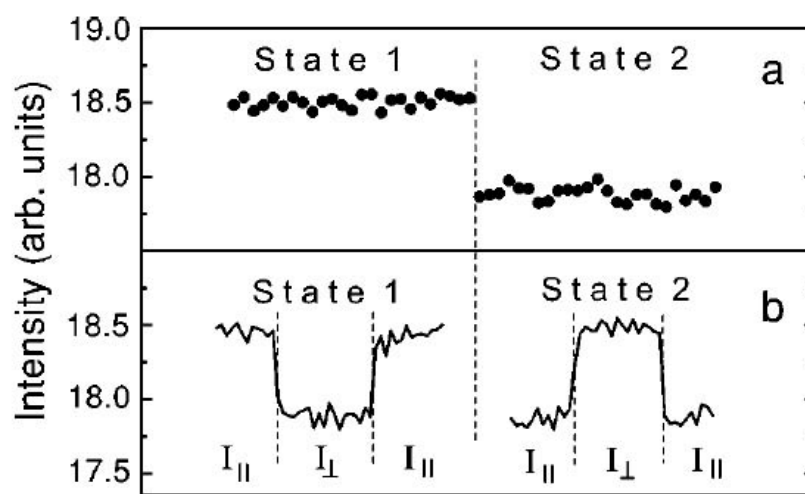


Рис. 6.6. Интенсивность отражения света от плёнки TFMHPVC толщиной 5 слоёв для поляризации света, параллельной полю $I_{\parallel}$ (а). В поле наблюдаются два состояния: состояние 1 в низком поле (левая часть рисунка) и состояние 2 в высоком поле (правая часть рисунка). Переход из состояния 1 в состояние 2 при увеличении поля сопровождается уменьшением интенсивности отражения $I_{\parallel}$ (а). Изменение интенсивности отражения при изменении направления поля на 90° в двух состояниях различно (б). В состоянии 1 плоскость наклона молекул параллельна полю, в состоянии 2 перпендикулярна полю. Измерения проведены в поле 23 В/см (состояние 1) и 45 В/см (состояние 2). $T = 81.3^\circ\text{C}$. Из работы [344].

Картина поведения плёнок при температуре выше температуры существования антисегнетоэлектрической фазы многообразна. Даже плёнки с числом слоёв одинаковой чётности не ведут себя полностью одинаково. Так, в плёнке толщиной 5 слоёв величина переориентирующего поля резко увеличивается при уменьшении температуры (рис. 6.7), в то время как для плёнки толщиной 7 слоёв переориентирующее поле изменяется плавно. Однако во всех плёнках с нечётным числом слоёв при температуре непосредственно выше перехода из антисегнетоэлектрической фазы наблюдались струк-

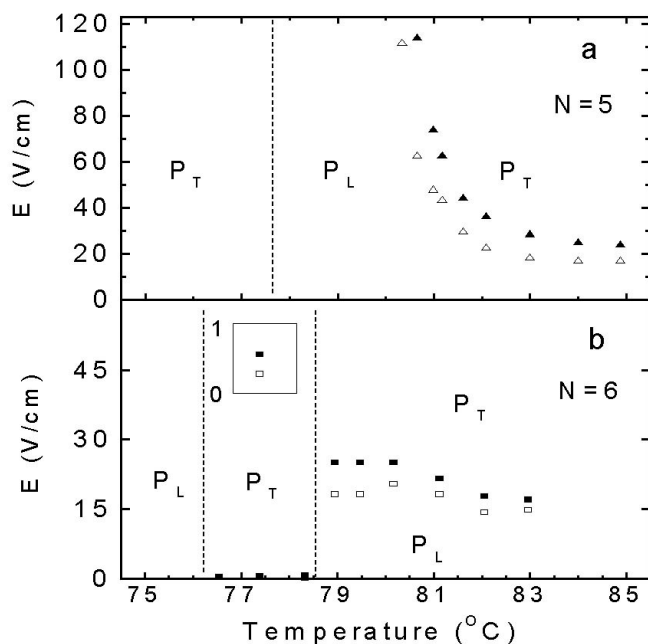


Рис. 6.7. Температурная зависимость поля перехода между состояниями с продольной и поперечной поляризациями в плёнках TFMNPVC толщиной 5 и 6 молекулярных слоёв. Заполненными символами показан переход при увеличении поля, полыми символами — при уменьшении поля. На вставке в увеличенном масштабе показаны данные для плёнки толщиной 6 слоёв при 77.5°C. Пунктирными линиями указаны переходы при изменении температуры. P_L и P_T — состояния с продольной и поперечной поляризацией. Из работы [344].

туры с одной ориентацией плоскости наклона молекул (параллельной электрическому полю). В плёнке толщиной 6 слоёв величина переориентирующего поля при высокой температуре меняется плавно, а при температуре около 78.6°C оно резко уменьшается (рис. 6.7). При более низкой температуре переход, вызванный изменением величины электрического поля, происходит при малых значениях напряжения. Вставка на рис. 6.7 показывает в увеличенном масштабе данные при 77.5°C. Резкое изменение величины напряжения, вызывающего переход (более чем в 20 раз) может свидетельствовать об изменении структуры плёнки при температуре 78.6°C.

На рис. 6.8 представлена зависимость температуры первого перехода (между анти-сегнетоэлектрической и промежуточной структурой) T_N от числа слоёв в плёнке. Температуры T_N практически не зависят от величины электрического поля. Это может свидетельствовать о том, что характер перехода определяется в основном внутренней структурой плёнки.

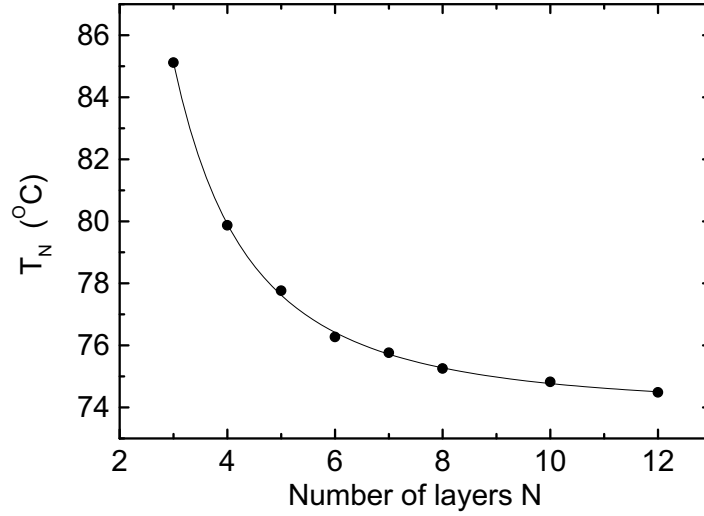


Рис. 6.8. Зависимость температуры перехода из антисегнетоэлектрического состояния от толщины плёнки. Линия — подгонка экспериментальных данных зависимостью $N = N_0 (T_0/(T - T_0))^\beta$. $\beta = 0.46$. Из работы [344].

Как и в случае послойных переходов [346], а также переходов послойного утоньшения плёнок [156, 159], связь между температурой перехода T_N и толщиной плёнки N может быть аппроксимирована функцией $N = N_0 [T_0/(T_N - T_0)]^\beta$. Подгонка данных даёт значение $\beta = 0.46 \pm 0.04$. Для объяснения толщинной зависимости температур перехода в тонких плёнках антисегнетоэлектрика должна быть развита теория, учитывающая дискретное строение плёнок и поверхностное упорядочение. На качественном уровне результаты по толщинной зависимости температуры переходов могут быть поняты из следующего рассмотрения. Предполагается, что переход при нагревании происходит, когда угол наклона молекул в центре плёнки θ_0 достигнет некоторой малой критической величины θ_0^C . Угол θ_0 можно выразить через средний угол наклона молекул θ в плёнке [186, 347]:

$$\theta_0 = \theta \frac{Nd}{\xi} / \sinh \frac{Nd}{\xi}, \quad (6.1)$$

где ξ — корреляционная длина для угла θ в объёмном образце. Из данных по отражению света (рис. 6.2) следует, что анизотропия отражения при переходе в плёнках различной толщины практически одна и та же (примерно 0.06). Это свидетельствует о том, что переходы происходят примерно при одной и той же средней величине угла

θ . Считая, что и значение θ_0 при переходе в плёнках различной толщины одно и то же, мы приходим к заключению, что отношение N/ξ должно быть одним и тем же в плёнках различной толщины при температурах перехода T_N . Таким образом, корреляционная длина ξ и число слоёв N , рассматриваемые как функция температуры, должны вести себя одинаковым образом. Зависимость корреляционной длины от температуры описывается степенной функцией $\xi(T) = \xi_0 [T^*/(T - T^*)]^\beta$. В теории Ландау показатель степени ν равен 0.5 [348]. Известно, что переход SmC–SmA хорошо описывается теорией Ландау [186]. Тот факт, что показатель степени β в нашем случае близок к значению, следующему из теории Ландау, свидетельствует в её пользу. Таким образом, толщинная зависимость температуры перехода находится в соответствии с температурным поведением корреляционной длины.

Из данных по оптической анизотропии для планарных структур определен средний угол наклона молекул θ . Интенсивность отражения света зависит от показателя преломления n . Для направления, перпендикулярного **c**-директору, показатель преломления равен обыкновенному показателю преломления n_o . Показатель преломления для направления, параллельного **c**-директору, рассчитывается по формуле (2.3). Задача об определении θ может быть решена с использованием уравнения (2.3). На рис. 6.9 изображен средний угол наклона молекул в зависимости от температуры для плёнок TFMHPBC толщиной 2, 4, и 7 слоёв. Полые символы соответствуют структурам с продольной поляризацией, заполненные — структурам с поперечной поляризацией. Следует отметить, что измерений угла наклона молекул в тонких свободно подвешенных плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла до выполнения настоящей работы не проводилось. Угол наклона увеличивается с уменьшением толщины плёнки (рис. 6.9). Это свидетельствует о необходимости учёта поверхностного упорядочения при описании антиклинной структуры и фазовых переходов. Большое значение угла наклона в плёнке толщиной 2 слоя и слабая его зависимость от температуры означают, что переход в состояние, в котором наклон молекул полностью отсутствует, находится гораздо выше температуры перехода в объёмном образце. Более резкая зависимость θ от температуры в более толстых плёнках вызвана в основном уменьшением угла наклона во внутренних слоях. Как уже указывалось, это свидетельствует о том, что переходы при нагревании должны начинаться в центре плёнки.

Как уже упоминалось, при высокой температуре ориентация плоскости наклона молекул в плёнке зависит от величины электрического поля. Образец может быть пе-

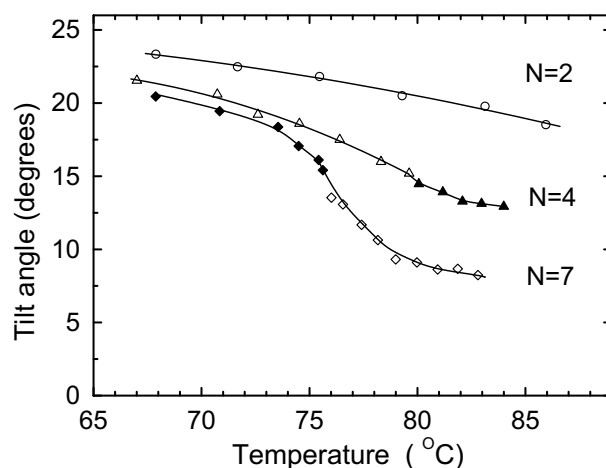


Рис. 6.9. Температурная зависимость угла наклона молекул в плёнках ТФМНРВС толщиной 2, 4 и 7 слоёв. Полые и заполненные символы соответствуют данным для структур с продольной и поперечной поляризацией. Из работы [344].

реведён из одного состояния в другое путём изменения величины поля. Эти переходы также визуализированы с помощью поляризованной микроскопии (рис. 6.10). В малом поле плёнка находится в состоянии с поляризацией, параллельной плоскости наклона молекул (рис. 6.10(a)). При увеличении электрического поля появляется структура с поляризацией, перпендикулярной плоскости наклона молекул (светлый участок на рис. 6.10(b)). На фото 6.10(c) показана плёнка в состоянии с поперечной поляризацией. Переход является обратимым: уменьшение величины поля возвращает плёнку в исходное состояние с поляризацией, параллельной плоскости наклона молекул (рис. 6.10(d)). При высокой температуре такое поведение наблюдалось для плёнок всех исследованных толщин ($N < 15$). Похожим образом ведут себя плёнки вещества с большой величиной слоевой поляризации, не обладающего фазой SmC_α^* [94, 349].

Ряд структур, которые могут образовываться в результате переходов при высокой температуре в плёнках толщиной 3, 4, 5 и 6 слоёв, показаны на рисунке 6.11. В плёнке толщиной 3 слоя, помимо «сегнетоэлектрической» и «антисегнетоэлектрической», может существовать ещё одна плоская структура (рис. 6.11(a)). В этой структуре молекулы в поверхностных слоях наклонены в противоположные стороны (антиклинная ориентация), наклон молекул в центральном слое мал, в результате плёнка обладает продольной поляризацией, что и наблюдается в эксперименте. Структура плёнки толщиной 4 слоя, обладающая синклинной ориентацией молекул в центре плёнки (наклон молекул в одну

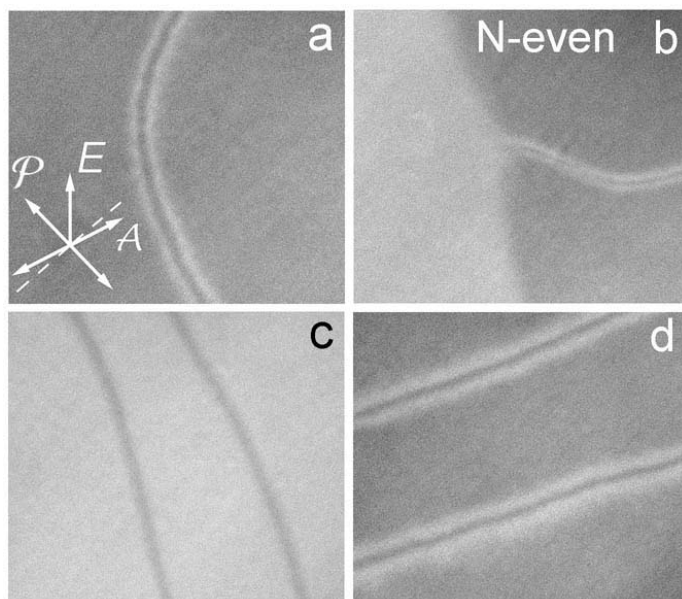


Рис. 6.10. Переходы при изменении величины поля при высокой температуре в плёнке TFMNPVC толщиной 8 слоёв. В малом поле $E=4$ В/см плёнка находится в состоянии с продольной поляризацией (а). При увеличении поля до 19 В/см (b) происходит переход в состояние с поперечной поляризацией, светлый участок заполняет плёнку. (с) Пленка в состоянии с поперечной поляризацией. При уменьшении поля до 4 В/см происходит обратный переход в состояние с продольной поляризацией (d). $T = 78.8^\circ\text{C}$. Горизонтальный размер каждого кадра около 300 мкм. Из работы [345].

и ту же сторону), изображена на рис. 6.11(a). Такая структура не обладает продольной поляризацией, так как молекулы в поверхностных слоях наклонены в одну сторону, однако её поперечная поляризация будет отлична от нуля из-за того, что угол наклона молекул (а, следовательно, и поляризация отдельного слоя) в поверхностных слоях больше, чем во внутренних. Структура с поперечной поляризацией действительно наблюдалась в эксперименте (рис. 6.5). В нижней части рис. 6.11 показан вид возможных структур у плёнок толщиной 5 и 6 молекулярных слоёв.

Трансформация структуры SmC_α^* в тонких свободно подвешенных плёнках ранее исследовалась для случая низкотемпературной сегнетоэлектрической SmC^* фазы [350]. В тонкой плёнке вместо спиральной структуры с коротким шагом наблюдалась планарная структура. Можно заключить, что вне зависимости от типа перехода ($\text{SmC}^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ или $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$) поверхностное упорядочение подавляет короткошаговую спираль. Для перехода $\text{SmC}^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ нет данных по толщинной зависимости температур переходов и направления электрической поляризации. Однако поскольку в отличие от фазы SmC_A^* направление поляризации плёнок SmC^* не зависит от числа

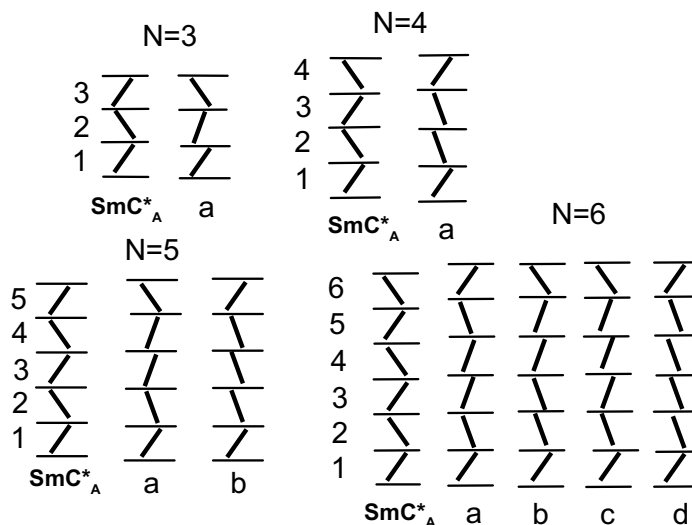


Рис. 6.11. Схематическое изображение антиклинной структуры SmC_A^* и структур, образующихся при высокой температуре (a-d) в плёнках толщиной 3, 4, 5 и 6 слоёв. Из работы [344].

слоёв в плёнке, при переходах можно ожидать образования структур с другим типом поляризации, чем в случае низкотемпературной антисегнетоэлектрической фазы.

Рассмотрим далее структуры и переходы в тонких плёнках со SmC_A^* и SmC^* фазами в объёмном образце. Переход антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик в объёмных образцах может происходить через промежуточные фазы. В работе нами были исследованы переходы в тонких плёнках веществ, у которых в объёмном образце в температурном диапазоне между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами образуется сегнетиэлектрическая фаза SmC_{FI1}^* (SmC_{d3}^*).

В антисегнетоэлектрической фазе поведение плёнок 14p1m7 [351] с последовательностью фаз SmC_A^* – SmC_{d3}^* – SmC^* аналогично описанному для TFMHPBC. На рисунке 6.12 показана температурная зависимость относительной интенсивности отражения $I_{\perp}/I_{\parallel}$ для тонких пленок 14p1m7. При низкой температуре знак $I_{\perp}/I_{\parallel} - 1$ определяется чётностью числа слоёв в плёнке (рис. 6.12). При высокой температуре у плёнок всех толщин $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$. Для плёнки толщиной 2 слоя при охлаждении структура остаётся синклинной до 58°C , когда происходит скачкообразный переход в состояние с $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$, т. е. в антиклинную структуру (пунктирная стрелка). В малом поле ($E \approx 2$ В/мм) при нагреве переход не наблюдается до температуры примерно $92\text{--}93^{\circ}\text{C}$, когда происходит скачкообразный переход в SmC^* -структуру (пунктирная стрелка). При увеличении по-

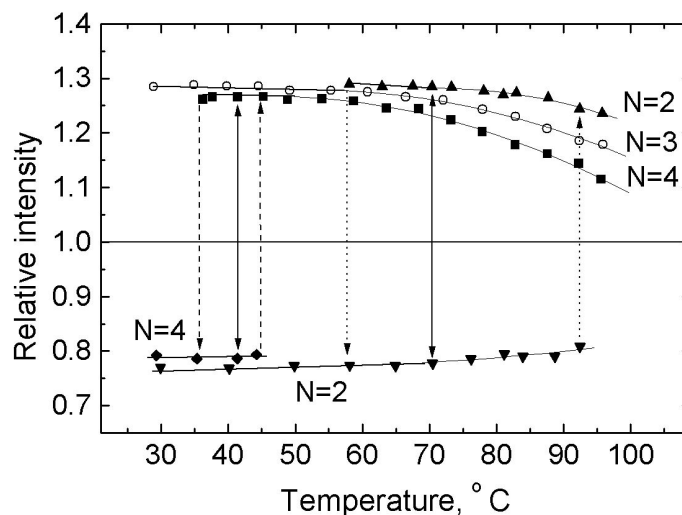


Рис. 6.12. Зависимость относительной интенсивности отражения $I_{\perp}/I_{\parallel}$ плёнок 14p1m7 от температуры. Скачкообразное изменение относительной интенсивности (пунктирные стрелки) соответствует изменению направления поляризации в плёнках. В тонких плёнках переходы при нагреве и при охлаждении характеризуются большим гистерезисом. Двухнаправленные стрелки указывают равновесные температуры перехода. Из работы [352].

для ширина температурного гистерезиса уменьшается. Переход между метастабильным и стабильным состояниями в двуслойной плёнке можно вызвать, приложив достаточно большое поле (порядка 80 В/мм) или изменяя направление поля на 180° . Выше температуры 70°C антиклинное состояние может быть переведено в синклинное, ниже 70°C синклинное состояние можно перевести в антиклинное. При уменьшении поля плёнка остаётся в новом стабильном состоянии. Сплошная стрелка на рис. 6.12 разграничивает области стабильности структур с поперечной и продольной поляризацией. Величина гистерезиса для переходов при нагревании и охлаждении в плёнке толщиной 2 слоя больше величин, обычно наблюдаемых для переходов в свободно подвешенных плёнках [203]. Можно заключить, что в широком температурном интервале существуют минимумы энергии, соответствующие синклинной и антиклинной ориентации молекул. Поскольку угол наклона молекул в данном веществе достаточно велик (около 30°), два минимума с наклоном молекул $+\theta$ и $-\theta$ могут быть разделены высоким потенциальным барьером. Подавление тепловых флуктуаций на поверхности плёнок [356, 357] также может затруднить переориентацию молекул в плёнке толщиной 2 слоя.

Для плёнки толщиной 3 слоя скачкообразного изменения $I_{\perp}/I_{\parallel}$ не наблюдается во всём исследованном температурном интервале вплоть до 26°C , когда происходит кристал-

лизация вещества. Во всём температурном диапазоне поляризация плёнки перпендикулярна плоскости наклона молекул. В плёнке толщиной 4 слоя картина переходов похожа на наблюдаемую в двуслойной плёнке (рис. 6.12), однако переход между структурами с продольной и поперечной поляризацией происходит при более низкой температуре, а гистерезис при нагревании и охлаждении меньше (рис. 6.12). Как и в работах [74,354], в плёнке толщиной 4 слоя при охлаждении переход в состояние с продольной поляризацией наблюдался ниже температуры фазового перехода фазу в SmC_A^* . Переход в плёнках при этом происходит из переохлаждённого состояния. Равновесная температура перехода между состояниями с продольной и поперечной поляризациями лежит выше температуры фазового перехода в объёмном образце (сплошные стрелки на рис. 6.12). Это означает, что в поверхностных слоях плёнки упорядочение выше, чем в объёмном образце.

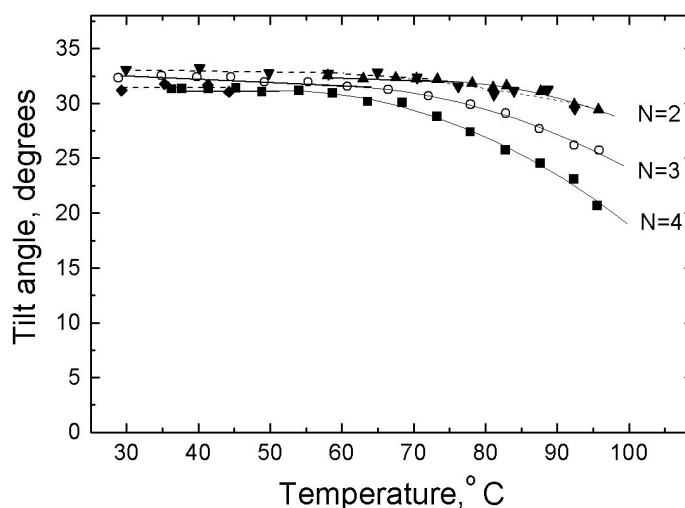


Рис. 6.13. Зависимость среднего угла наклона молекул θ от температуры для плёнок 14p1m7 толщиной два (треугольники), три (кружки) и четыре (квадраты, ромбы) молекулярных слоя. Сплошные и пунктирные линии соответствуют состояниям с поперечной и с продольной поляризацией. Из работы [352].

Температурная зависимость угла наклона молекул, определенная из данных по измерениям анизотропии, приведена на рис. 6.13. При высокой температуре величина угла наклона молекул больше, чем в объёмном образце [351], что, по-видимому, связано с поверхностным упорядочением. Следует отметить, что в состояниях с продольной и поперечной поляризацией величина угла наклона молекул существенно не отличается (рис. 6.13).

Похожие результаты получены нами при исследовании переходов в тонких плёнках вещества МНОФРДС [353], в объёмном образце которого между фазами SmC_A^* и SmC^* в температурном интервале около 0.5°C существует фаза SmC_{d3}^* . Переход в плёнке толщиной 2 слоя сдвинут в высокотемпературную область примерно на 30° . При нагреве и охлаждении также наблюдался гистерезис, однако он был меньше, чем в плёнках 14p1m7. В плёнках МНОФРДС толщиной ≥ 5 слоёв наблюдались две ветви переходов: низкотемпературная, связанная с переходами во внутренних слоях плёнки, и высокотемпературная, лежащая на 10° выше, связываемая с переходами в поверхностных слоях.

6.2. Фазовые переходы и текстуры в тонких плёнках гексатического жидкого кристалла.

Исследованы переходы в тонких свободно подвешенных плёнках гексатического жидкого кристалла 5O.6. Побудительным мотивом для выполнения этой работы были проведённые Чао с сотрудниками исследования [215], в которых наблюдались периодические текстуры в плёнках. Нами проведены подробные исследования сверхтонких плёнок различных толщин, фазовых переходов в них и происходящей при фазовом переходе трансформации текстур. В объёмном образце вещество обладает последовательностью фаз SmA – SmC – HSmB [358]. При охлаждении в объёмном образце HSmB переходит в фазу SmF с наклонёнными молекулами. В плёнках наблюдается ряд переходов, которых нет в объёмном образце. На рисунке 6.14 показаны температуры переходов в плёнках 5O.6 различных толщин. Высокотемпературное состояние — фаза SmC . На рис. 6.15(a) приведена фотография плёнки в фазе SmC с точечным топологическим дефектом. При охлаждении SmC фазы при первом переходе (переход в состояние SmT_1 на рис. 6.14) происходит резкое изменение текстуры плёнки (рис. 6.15(b)). В плёнках гексатических жидких кристаллов высокотемпературный переход связывается с переходом в поверхностных слоях в гексатическую структуру [5, 346]. В нашем случае в толстых плёнках температура перехода на поверхности сдвинута по отношению к фазовому переходу в HSmB фазу в объёмном образце примерно на 9°C , что соответствует сдвигу, наблюдавшемуся в плёнках для перехода HSmB – SmA [5, 346]. После перехода (рис. 6.15(b)) плёнка разбивается на домены с различной ориентацией $\mathbf{c}$ -директора и резкими границами между доменами. Такая текстура типична для гексатического жидкого кристалла с наклонёнными молекулами, в которой для $\mathbf{c}$ -директора реализуется дискретный набор ориентаций. Однако такая ориентация нетипична для фазы SmC . В плёнках с числом

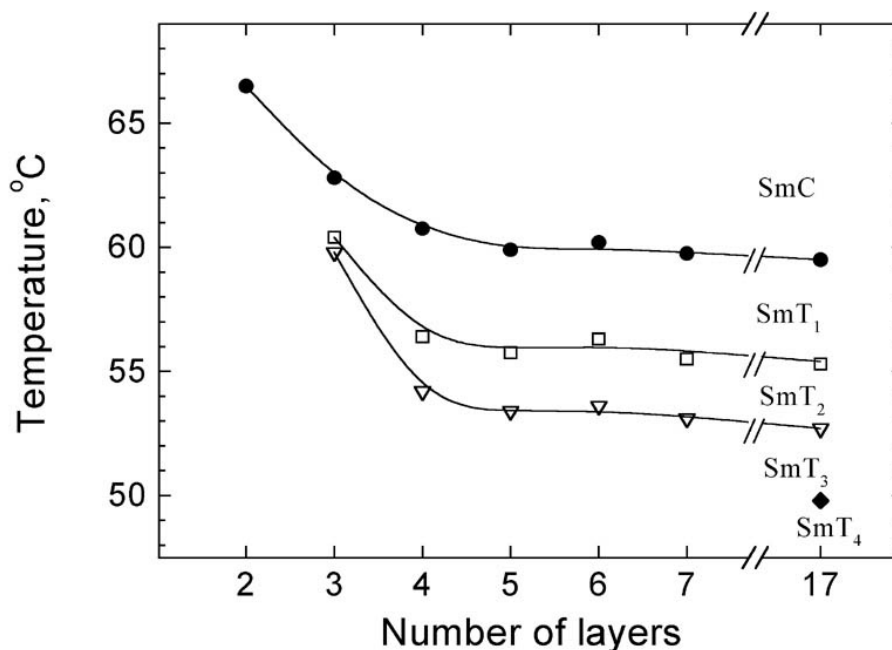


Рис. 6.14. Температуры переходов в плёнках 5O.6 различных толщин. Высокотемпературное состояние соответствует фазе SmC . Заполненными символами обозначены структурные переходы, полыми символами — переходы с изменением ориентации директора в плоскости плёнки. В толстых плёнках ($N = 17$) при низкой температуре происходит переход в состояние SmT_4 с текстурой, типичной для фазы SmF . Из работы [358].

слоёв $N > 5$ вид образца в основном определяется структурой внутренних слоёв. Можно заключить, что структура во внутренних слоях после перехода отличается от обычной фазы SmC . Чёткие границы между доменами указывают на то, что разрыв ориентации $\mathbf{c}$ -директора происходит не только в поверхностных слоях в гексатической фазе, но и во внутренних слоях.

При втором переходе (переход в состояние SmT_2 , квадраты на рис. 6.14) домены разбиваются на параллельные полосы с чёткими границами (рис. 6.16(a)). Такое поведение можно связать с образованием в поверхностных слоях так называемой SmL фазы [222, 228], в которой плоскости наклона молекул ориентированы под углом 15° к направлению гексатических межмолекулярных связей. В этой структуре возможны 12 эквивалентных (изоэнергетических) ориентаций плоскости наклона молекул. Наши оптические исследования подтверждают, что в соседних полосах ориентация $\mathbf{c}$ -директора отличается на $30^\circ (\pm 5^\circ)$, причём $\mathbf{c}$ -директор ориентирован симметрично относительно границы полос под углом $\pm 15^\circ$ (рис. 6.17(a–c)). Во внутренних слоях плёнки $\mathbf{c}$ -директор также испытывает разрыв на границах полос. На вставке в левом верхнем

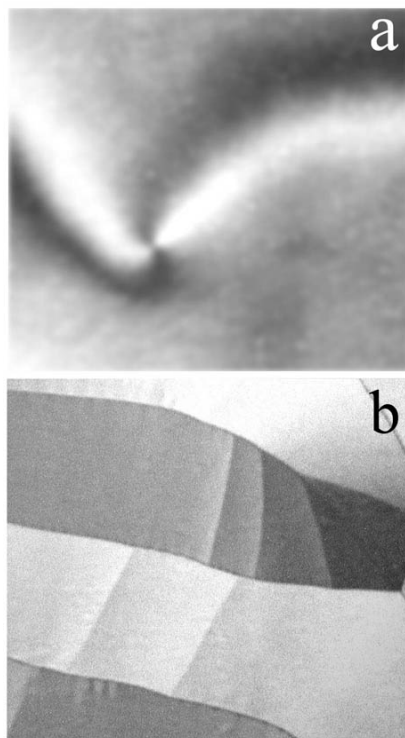


Рис. 6.15. Текстуры в плёнке толщиной 7 слоёв в SmC фазе, $T = 60.1^\circ\text{C}$ (a) и после перехода в SmT_1 , $T = 59.2^\circ\text{C}$ (b). На фото (a) виден точечный топологический дефект. Фотографии сняты при раскрещенных поляризаторе и анализаторе. Горизонтальный размер фотографий около 420 мкм. Из работы [358].

углу рис. 6.16(a) показана в увеличенном масштабе периодическая структура полос, в частности на границе двух доменов. Период полос увеличивается с уменьшением температуры (рис. 6.18). Когда при охлаждении период достигает 13–15 мкм, ширина полос резко увеличивается и структура становится неперiodической. Температуры этого перехода показаны на рис. 6.14 треугольниками.

В области SmT_3 (рис. 6.14) текстура плёнки может быть различной (рис. 6.16(b,c), рис. 6.19(a)); текстуры напоминают наблюдавшиеся ранее в гексатике с фазой SmC [215, 222, 228, 359]. Температуры переходов между различными текстурами плохо воспроизводимы. Низкотемпературная текстура (рис. 6.19(a)) при нагреве, как правило, переходит непосредственно в состояние с периодическими полосами (рис. 6.16(a)). На фазовой диаграмме указаны только температуры переходов между структурой с периодическими полосами и аперiodическими структурами (треугольники на рис. 6.14). Домены на рис. 6.16(b) образовались из узких периодических полос при их расширении. Данная фотография снята в отраженном свете при раскрещенных поляризаторе

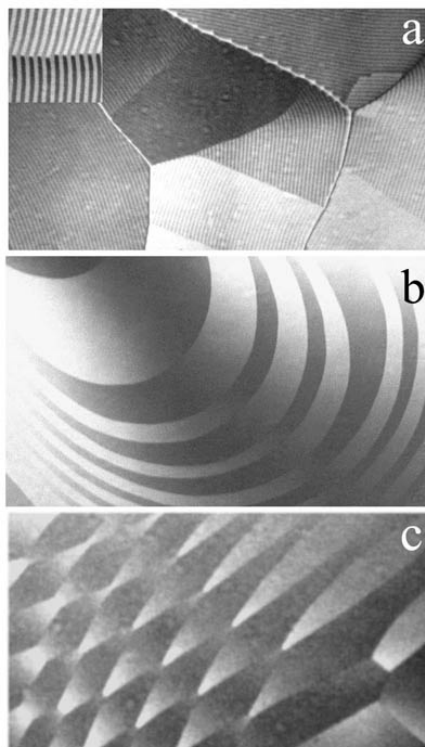


Рис. 6.16. Состояние $\text{Sm}T_2$ с узкими полосами (а); $T = 55^\circ\text{C}$, $N = 7$. На вставке показаны полосы в той же плёнке в переохлажденном состоянии, когда их ширина существенно увеличена. Структура с линейными аperiodическими доменами (b), $T = 51.3^\circ\text{C}$, $N = 17$. При охлаждении в узком температурном диапазоне может образоваться гексагональная текстура (с), $T = 50.8^\circ\text{C}$, $N = 7$. Горизонтальный размер фотографий (а) и (b) около 720 мкм, фото (с) — около 480 мкм, размер вставки 160 мкм. Из работы [358].

и анализаторе. Границы доменов с одинаковой яркостью ориентированы примерно под углом 45° по отношению к поляризаторам. Это означает, что ориентация **с**-директора в соседних доменах симметрична по отношению к границе. Наблюдения в скрещенных поляризаторах позволили установить, что **с**-директор ориентирован под углом $\pm 15^\circ$ по отношению к границе доменов. Таким образом, структура широких доменов (рис. 6.16(b)) аналогична структуре периодических полос (рис. 6.16(a)). Гексагональная структура (рис. 6.16(c)) образуется из линейных доменов (рис. 6.16(a)) и существует в узком интервале температур ($< 0.5^\circ\text{C}$). Более типичными текстурами в состоянии $\text{Sm}T_3$ являются домены с непрерывным изменением ориентации **с**-директора (рис. 6.19(a)). В тонких плёнках данное состояние можно охладить до низкой температуры (ниже 40°C). В толстых плёнках ($N > 10$) наблюдался обратимый переход с образованием текстуры, показанной на рис. 6.19(c). Подобная текстура типична для фазы $\text{Sm}F$ с наклонёнными молекулами. В очень толстых плёнках ($N > 100$) ниже температуры перехода в $\text{Sm}T_3$

могут наблюдаться пересекающиеся домены (рис. 6.19(b)). Это означает, что у двух поверхностей пленки образуются две независимых системы доменов, что указывает на то, что поверхностная корреляционная длина меньше 50 слоёв.

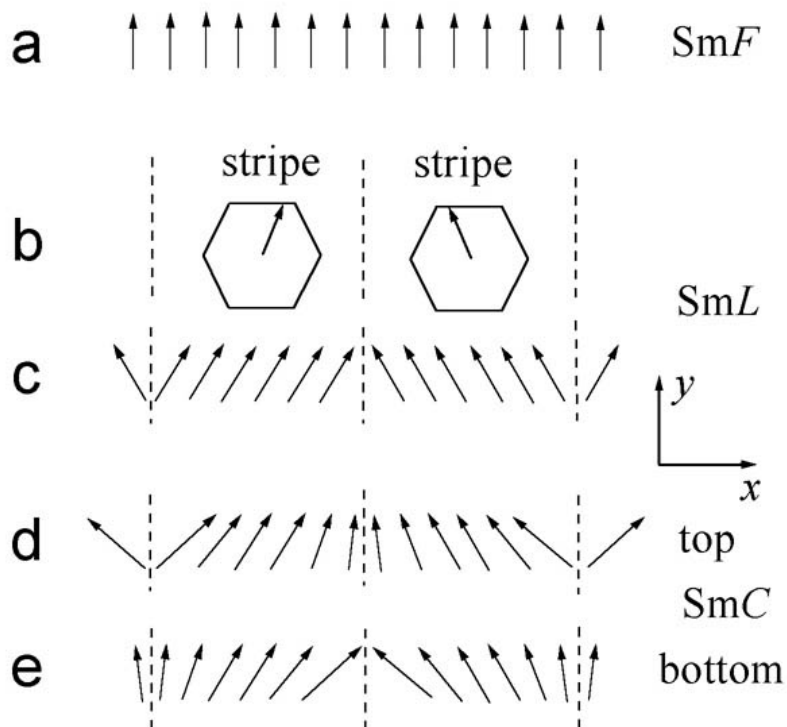


Рис. 6.17. Схематическое изображение структуры полос. Полосы ориентированы параллельно оси y . (a) Монодомненное состояние (SmF). В фазе SmL c -директор может ориентироваться в двух направлениях (b) под углом $\pm 15^\circ$ по отношению к ориентации межмолекулярных связей. (c) Средняя ориентация директора в полосках со скачкообразным изменением ориентации молекул на границе (состояние SmT_2 , рис. 6.16(a)). Ориентация директора в верхней (d) и нижней (e) части плёнки в состоянии с периодическими полосами. Из работы [358].

Богатое разнообразие текстур (рис. 6.15, 6.16, 6.19) и переходов между ними говорит о конкуренции поверхностного и объёмного упорядочения и его зависимости от температуры. Из экспериментальных наблюдений можно сделать ряд выводов относительно структуры плёнки и ее трансформации при переходах. Образование полос (рис. 6.16(a)) связано со структурой поверхностных слоёв. В высокотемпературном состоянии SmT_1 c -директор ориентируется в направлении посередине между вершинами шестиугольника межмолекулярных связей фазы SmF [222, 228]. В фазе SmL вместо одного энергетического минимума появляются два [222, 228], c -директор может ориентироваться в двух направлениях, соответствующих изоэнергетическим минимумам (под

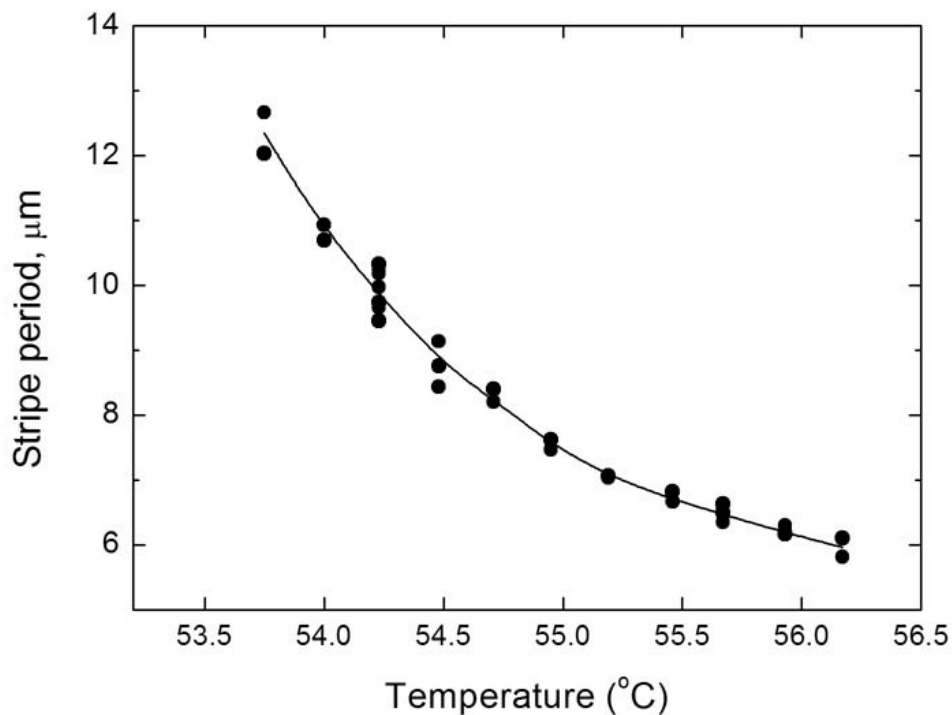


Рис. 6.18. Зависимость периода полос (рис. 6.16(a)) от температуры в плёнке толщиной 4 слоя. Из работы [358].

углом $\pm 15^\circ$ по отношению к первоначальной ориентации, рис. 6.17(a,b)). Образование периодической модулированной структуры указывает на неустойчивость; модулированное состояние имеет меньшую энергию, чем однородное состояние.

Можно предположить, что образование полос связано с нарушением симметрии в плёнках вблизи поверхности. Нарушение симметрии приводит к тому, что в ориентационной упругой энергии $\mathbf{c}$ -директора может существовать слагаемое, линейное по $\nabla \cdot \mathbf{c}$, которое делает выгодной деформацию поперечного изгиба $\mathbf{c}$ -директора [358]. В верхней и нижней половине плёнки энергетически выгодные направления поворота $\mathbf{c}$ -директора противоположны [222, 227]. Плотность ориентационной упругой энергии $\mathbf{c}$ -директора может быть записана в виде

$$F = \frac{1}{2}K_S (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2}K_B (\nabla \times \mathbf{c})^2 + \lambda_S (\nabla \cdot \mathbf{c}) \quad (6.2)$$

Первые два слагаемых представляют собой ориентационную упругую энергию продольного и поперечного изгиба. Третье слагаемое способствует неоднородной ориентации $\mathbf{c}$ -директора и может приводить к образованию модулированной структуры, наблюдав-

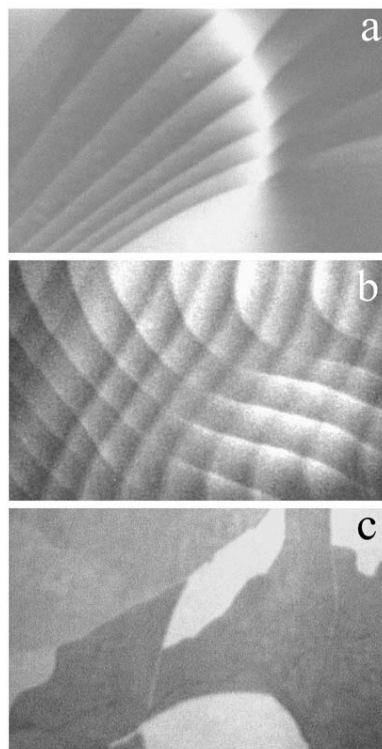


Рис. 6.19. Структуры, образующиеся в плёнках при низких температурах. Аперриодические домены (а), $N = 7$, $T = 50.8^\circ\text{C}$. Пересекающиеся полосы в толстой плёнке (b). $N = 200$, $T = 49.1^\circ\text{C}$. При дальнейшем охлаждении происходит переход в фазу $\text{Sm}F$ (с), $N = 17$, $T = 48.1^\circ\text{C}$. Фотографии сняты при раскрещенных поляризаторе и анализаторе. Горизонтальный размер фотографий 374 мкм. Из работы [358].

шейся в плёнках. Рисунок 6.17(d,e) иллюстрирует возможную структуру полос. Однородная структура $\text{Sm}C$ в верхней части плёнки разбивается на домены с деформацией типа поперечного изгиба (рис. 6.17(d)). Области с одним и тем же энергетически выгодным направлением изгиба (против часовой стрелки, рис. 6.17(d)) разделены стенками с разрывом ориентации $\mathbf{c}$ -директора. В нижней части плёнки направление поворота $\mathbf{c}$ -директора противоположно (по часовой стрелке). Линии разрыва ориентации $\mathbf{c}$ -директора сдвинуты по отношению к верхней части плёнки на период полос D_{st} по оси x (рис. 6.17(d,e)). В данной структуре направление изгиба $\mathbf{c}$ -директора выгодно с обеих сторон плёнки. Заметим, что средняя ориентация $\mathbf{c}$ -директора φ в каждой полосе вдоль оси x оказывается постоянной. Этот угол ориентации $\varphi = \pm 15^\circ$ задаётся структурой приповерхностной фазы $\text{Sm}L$.

В первом приближении доменная структура (рис. 6.16(a)) будет стабильна, если выигрыш в поверхностной упругой энергии превышает энергию границы ε . Соревнова-

ние между этими энергиями определяет ширину полос [227]

$$D_{st} \approx \frac{K}{\lambda_S - \varepsilon}. \quad (6.3)$$

Здесь $K = (K_S + K_B)/2$. Основным зависящим от температуры параметром в данной модели является λ_S . Его существование связано с асимметрией профиля параметра порядка в плёнке. При охлаждении асимметрия профиля параметра порядка может уменьшаться, поэтому λ_S должно также уменьшаться, что в соответствии с выражением (6.3) будет приводить к увеличению периода полос. Такое поведение соответствует экспериментально наблюдавшемуся (рис. 6.18).

6.3. Влияние поверхности на кристаллизацию в плёнках смектического C жидкого кристалла

Другим примером влияния поверхности на фазовые переходы является кристаллизация тонких плёнок смектического C жидкого кристалла. Нами исследованы переходы, происходящие в тонких плёнках жидкого кристалла ГОФДОБ [214]. В объёмном образце ГОФДОБ при 45°C происходит переход из SmC в кристаллическую CrB фазу [214]. При переходе происходит изменение двух параметров: угла наклона молекул и упорядочения молекул в слоях. Обнаружено, что в поверхностных слоях плёнок происходит двухстадийная кристаллизация. Проиллюстрируем переходы на примере трехслойной плёнки. При температуре выше 55°C пленки находятся в SmC фазе (рис. 6.20(a)). Более светлые и темные участки отвечают различной ориентации молекул ($\mathbf{c}$ -директора) в плоскости пленки. Характерными особенностями SmC структуры являются плавный переход между участками с различной ориентацией молекул и длинноволновые флуктуации ориентации $\mathbf{c}$ -директора. Обнаружено, что в плёнке происходит переход при температуре, на 8 градусов превышающей температуру перехода в объёмном образце. После перехода (рис. 6.20(b)) текстура и ориентационная динамика поля $\mathbf{c}$ -директора кардинально изменяются. Плёнка разбивается на домены, плавное изменение ориентации $\mathbf{c}$ -директора после перехода заменяется резкой переориентацией на границах доменов (рис. 6.20(b)). Внутри доменов ориентация $\mathbf{c}$ -директора, как правило, однородна. После перехода резко уменьшаются длинноволновые флуктуации $\mathbf{c}$ -директора.

Аналогичные переходы нами наблюдались в плёнках всех исследованных толщин. В пленках с $N > 2$ переходы происходят при температуре около 53°C (кружки на рис. 6.21). В двухслойной пленке переход наблюдается при еще более высокой тем-

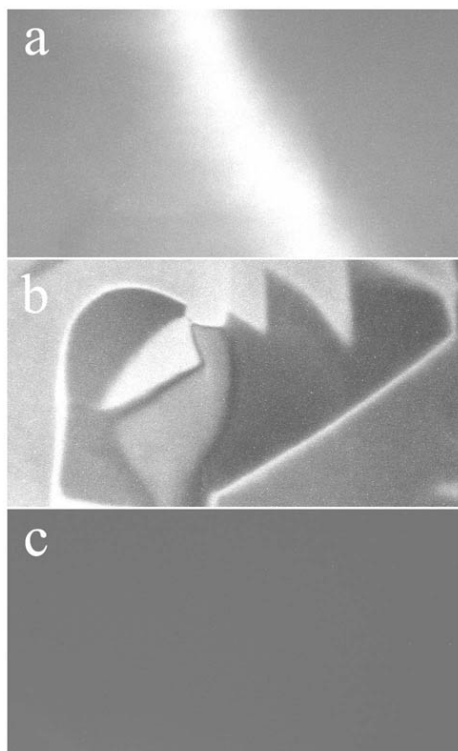


Рис. 6.20. Трансформация структуры пленки ГОФДОБ толщиной 3 молекулярных слоя при ее охлаждении. (а) Пленка в SmC фазе. Тёмные и светлые участки соответствуют различной ориентации c -директора в плоскости плёнки, $T = 55.5^\circ C$. (b) Фазовый переход произошел в двух поверхностных слоях, $T = 51^\circ C$. (c) Пленка в StB фазе, $T = 45^\circ C$. Анизотропия в плоскости плёнки отсутствует. Фотографии сделаны с помощью деполяризованной микроскопии в отражённом свете. Горизонтальный размер фотографий 517 мкм. Из работы [360].

пературе (около $55^\circ C$). Высокотемпературные переходы следует связать с переходами в поверхностных слоях плёнки. При дальнейшем охлаждении происходит ещё один переход (ромбы на рис. 6.21) вблизи температуры объёмного фазового перехода в кристаллическое состояние. После этого перехода плёнка становится оптически изотропной (рис. 6.20(c)), т.е. длинные оси молекул ориентируются перпендикулярно плоскости плёнки. Близость температуры перехода к температуре кристаллизации объёмного образца и ориентация молекул перпендикулярно слоям указывают на переход плёнки в кристаллическое состояние, соответствующее объёмному образцу. Как и в экспериментах по измерению поверхностного натяжения [361], вблизи температуры кристаллизации плёнки становились неустойчивыми. Не во всех плёнках удавалось наблюдать переход в кристаллическое состояние (рис. 6.21). Во многих случаях в процессе кристаллизации или при температуре несколько выше температуры кристаллизации плёнки разруша-

лись. Причина, по-видимому, состоит в том, что при кристаллизации происходит существенное изменение плотности вещества, что приводит к сильным упругим напряжениям в плёнке и к ее разрушению.

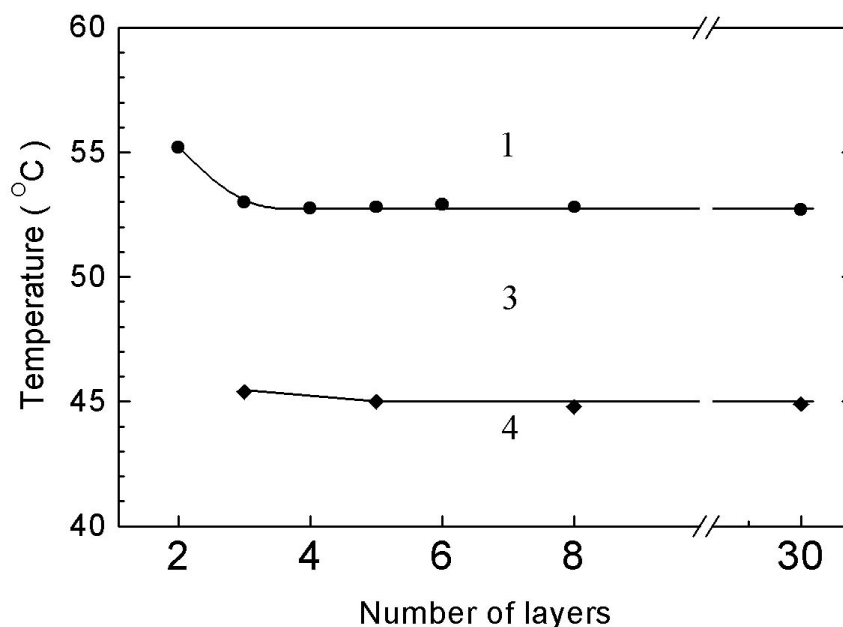


Рис. 6.21. Температуры переходов в пленках ГОФДОБ различных толщин. Кружками показаны температуры поверхностных переходов. Ромбами показаны температуры переходов в кристаллическое состояние. Некоторые плёнки разрушались при охлаждении до перехода в кристаллическое состояние. Из работы [360].

Детально исследованы переходы в поверхностных слоях плёнок. Используемая методика деполяризованной микроскопии в отражённом свете позволила визуализировать переходы на каждой из поверхностей плёнки. Показано, что высокотемпературный переход состоит из двух переходов, каждый из которых происходит на одной из поверхностей. В плёнках толщиной 3 и более слоёв переходы на двух поверхностях происходят независимо. Рисунок 6.22 иллюстрирует трансформацию текстуры пленки толщиной 5 молекулярных слоёв при ее охлаждении. Последовательность состояний, которые образуются в пленке, отмечены цифрами на рис. 6.22 и схематически представлены на рис. 6.23. На рис. 6.22(а) показана плёнка при 54°C в SmC фазе. Приведён участок плёнки с разной ориентацией c -директора. При охлаждении до $T \approx 53^\circ\text{C}$ можно видеть два последовательных перехода с резкими гранцами между состояниями до и после перехода (первый переход — рис. 6.22(b,c), второй переход — рис. 6.22(e)). Рисунки 6.22(b,c)

показывают движение фронта перехода (справа налево) на одной из поверхностей плёнки. На второй поверхности плёнки переход (рис. 6.22(e)) несколько сдвинут по времени относительно первого перехода, и в данном случае происходит, когда на первой поверхности переход произошел во всем слое пленки (рис. 6.22(d)). Второму переходу происходит практически при той же температуре ($\Delta T < 0.1^\circ\text{C}$) что и первый.

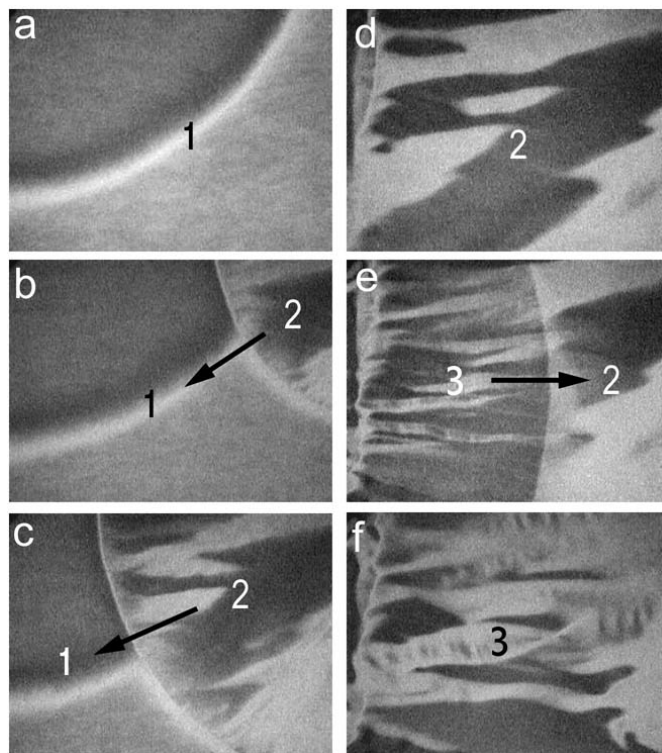


Рис. 6.22. Фазовые переходы в пленке ГОФДОБ толщиной 5 молекулярных слоев. (a) SmC фаза, состояние (1). (b), (c) Фазовый переход на одной из поверхностей пленки. Движение фронта перехода из состояния (1) в состояние (2) показано стрелкой. (d) Пленка, в которой переход произошел на одной поверхности, состояние (2). (e) Движение фронта перехода на второй поверхности пленки. Переход из состояния (2) в состояние (3). (f) Пленка, в которой переходы произошли на двух поверхностях, состояние (3). Структура пленки в состояниях (1)–(3) схематически показана на рис. 6.23. Пленка охлаждалась от $T = 54^\circ\text{C}$ (a) до $T = 52.6^\circ\text{C}$ (f). Фотографии сделаны при раскрещенных поляризаторе и анализаторе. Горизонтальный размер фотографий 950 мкм. Из работы [360].

Пленка, в которой переходы произошли на двух поверхностях (рис. 6.22(f)), сохраняется при охлаждении в интервале температур $7\text{--}8^\circ\text{C}$. При ее нагреве можно также наблюдать два перехода с образованием SmC структуры при $T > 53^\circ\text{C}$. На рис. 6.23 схематически показаны состояния (1), (2), (3), (4) плёнки: (1) — SmC фаза (рис. 6.22(a)), (2) — плёнка, в которой переход произошел на одной поверхности (рис. 6.22(d)), (3) —

переход произошел в двух поверхностных слоях (рис. 6.22(f)), (4) — переход произошёл во всей плёнке. В плёнке толщиной 2 молекулярных слоя переход в двух слоях происходит одновременно. Однако уже одного промежуточного молекулярного слоя достаточно, чтобы переходы происходили отдельно на каждой из поверхностей плёнки. Динамика переходов зависит от скорости охлаждения и нагрева. При малой скорости может происходить один переход, при котором трансформация структуры на двух поверхностях пленки происходит одновременно. Яркий выраженный фронт перехода (рис. 6.22(b,c,e)), а также гистерезис при нагревании и охлаждении свидетельствуют, что наблюдающиеся переходы являются переходами первого рода. Наличие переходов первого рода и образование промежуточной структур указывают на то, что переходы на поверхности в данном случае не описываются теорией Ландау слабой кристаллизации [362], согласно которой переход происходит из смектика непосредственно в кристаллическую фазу.

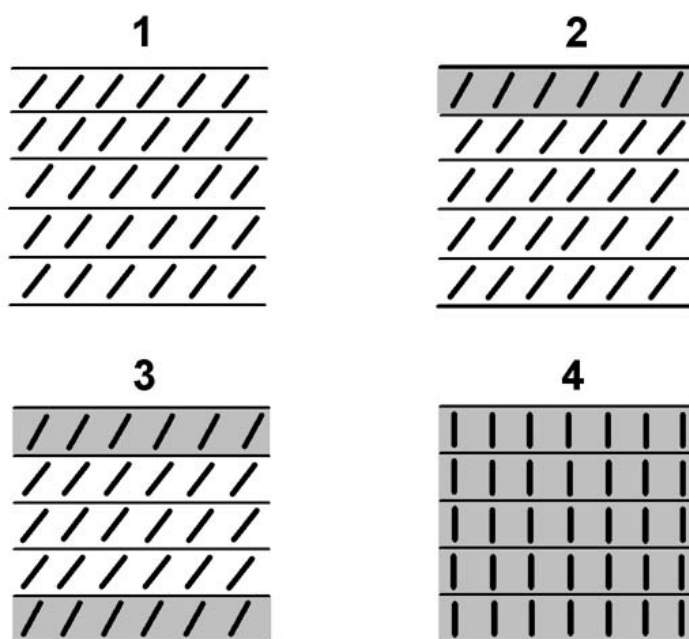


Рис. 6.23. Схематическое изображение состояний пленки, в которой при охлаждении последовательно происходят переходы в поверхностных слоях. Смектические слои расположены горизонтально. В SmC структуре (1) молекулы наклонены по отношению к нормали смектических слоев. (2) Пленка, в которой фазовый переход произошел в одном поверхностном слое. (3) Пленка, в которой фазовый переход произошел в двух поверхностных слоях. (4) переход в кристаллическую фазу CgV произошёл во всей плёнке. Длинные оси молекул перпендикулярны слоям. Из работы [360].

Наличие изолированных переходов на двух поверхностях, а также тот факт, что

переходы происходят только в одном поверхностном слое, указывает на малую корреляционную длину, связанную с образованием промежуточной структуры при $T \approx 53^\circ\text{C}$. В то же время две поверхности плёнки связаны друг с другом по другому параметру — одинаковой ориентации плоскости наклона молекул. Следствием этого является образование ориентационно упорядоченных областей, включающих как внутренние, так и поверхностные слои. Корреляционная длина ориентационного упорядочения составляет несколько десятков слоёв.

Измерение оптической анизотропии, связанной с наклоном молекул в слоях, показало, что на поверхности образуется структура, существенно отличающаяся от низкотемпературной фазы. При исследовании с помощью деполяризованной микроскопии в отражённом свете количественной мерой анизотропии может служить величина поворота анализатора относительно скрещенного с поляризатором положения $\Delta\psi$, необходимого для затемнения образца при поляризации падающего излучения под углом 45° к *c*-директору [198]. В плёнках в *SmC* фазе анизотропия до перехода составляет величину $1.1 \pm 0.2^\circ$. После перехода в однодоменных участках в плёнке толщиной 3 молекулярных слоя анизотропия составляет $0.9 \pm 0.2^\circ$. Большая величина анизотропии после перехода означает, что в поверхностных слоях плёнки, в отличие от объёмного образца, молекулы имеют ненулевой наклон. Непосредственным указанием на то, что в поверхностных слоях молекулы наклонены, служит поведение плёнки толщиной 2 молекулярных слоя. В двухслойной плёнке при $T \approx 55^\circ\text{C}$ происходит переход в структуру, анизотропную в плоскости молекулярных слоёв, т.е. в структуру с наклонёнными молекулами. При охлаждении эта структура сохранялась вплоть до разрушения пленки при температуре порядка 45°C . Таким образом, поверхность не только смещает температуру перехода, но и индуцирует сохранение наклона молекул. Последнее необычно для пленок жидких кристаллов, в которых поверхность, как правило, индуцирует переход в структуру низкотемпературной фазы объёмного образца.

Наблюдаемое необычное поведение может быть связано с расщеплением перехода *SmC*–*CrB* в поверхностных слоях на два перехода: *SmC* – гексатик с наклонёнными молекулами – *CrB*. Подобное расщепление ранее наблюдалось для объёмного перехода из *SmA* в *CrB* структуру с сохранением ориентации молекул перпендикулярно плоскости слоёв [216, 363, 364]. Ориентация в поверхностном слое сохраняется во внутренних слоях пленки со *SmC* структурой, поскольку корреляционная длина ориентации *c*-директора больше толщины пленки. Наличие наклонного гексатика на поверхности в

нашем случае объясняет кардинальное изменение текстуры и «замораживание» флуктуаций **c**-директора. После перехода ориентация директора во внутренних слоях закреплена на границе с поверхностным слоем. Длинноволновые флуктуации во внутренних слоях плёнки оказываются практически полностью подавленными.

Результаты исследований свидетельствуют, что процесс кристаллизации в тонких плёнках претерпевает существенные изменения по сравнению с объёмным образцом.

Основные результаты данной главы заключаются в следующем:

1. В тонких свободно подвешенных смектических плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла обнаружены и изучены переходы, индуцированные поверхностью и ограниченным размером образцов с образованием структур, не наблюдающихся в объёмных образцах. В тонких плёнках, обладающих низкотемпературной антисегнетоэлектрической фазой, вместо короткошаговой спирали объёмного образца (SmC_α^* фаза) наблюдались планарные структуры. Выше температуры объёмного фазового перехода в SmA фазу происходят переходы с изменением направления поляризации относительно плоскости наклона молекул. Температура перехода из SmC_A^* структуры увеличивается с уменьшением толщины плёнки. В высокотемпературных структурах изменение величины электрического поля приводит к переключению между состояниями с продольной и поперечной поляризацией.
2. Измерена температурная зависимость анизотропии отражения в сверхтонких свободно подвешенных плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла. Определена величина параметра порядка в тонких плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла, показано, что она увеличивается с уменьшением толщины плёнки.
3. Исследован переход SmC жидкого кристалла в гексатик в тонких плёнках. Переход происходит с образованием ряда модулированных структур с периодическим изменением ориентации **c**-директора.
4. Исследовано влияние поверхности на кристаллизацию в тонких свободно подвешенных плёнках смектического C жидкого кристалла. В поверхностных слоях плёнок может происходить двустадийная кристаллизация, при которой поверхность индуцирует переход в промежуточную структуру, отсутствующую в объёмном образце.

ГЛАВА 7 Дефекты в свободно подвешенных смектических плёнках

В данной главе представлены результаты исследования линейных ориентационных дефектов в тонких смектических плёнках. Детально изучена структура 2π - и π -стенок в электрическом и магнитном поле. Исследовано влияние поляризации на анизотропию ориентационной упругости. Обнаружена периодическая модуляция высоты переходного слоя (мениска) между полярной смектической плёнкой и объёмным материалом.

7.1. 2π - и π -стенки в неполярных смектических жидких кристаллах в магнитном поле

Исследование линейных ориентационных дефектов является составной частью исследований жидких кристаллов. Их структура интересна сама по себе, позволяет определить важные характеристики жидкого кристалла, с дефектами связаны многие электрооптические и магнитооптические явления. Начнём рассмотрение линейных ориентационных дефектов с 2π - и π -стенок в магнитном поле в неполярных свободно подвешенных плёнках. Исследования стенок в магнитном поле были впервые проведены при различной ориентации поля относительно плоскости плёнки.

Тип стенок, образующихся в магнитном поле (2π - или π -стенки) зависит от его ориентации относительно плоскости плёнки. В наклонном относительно плоскости плёнки поле образуются 2π -стенки (рис. 7.1). В магнитном поле, параллельном плоскости плёнки, образуются π -стенки. Фотографии стенок сняты в отражённом свете при скрещенных поляризаторе и анализаторе. Интенсивность отражения для скрещенных поляризатора и анализатора может быть записана в виде $R = R_0 \sin^2 2\psi$, где ψ — угол между ориентацией **c**-директора и поляризатором, R_0 — функция разности фаз между компонентами, поляризованными в плоскости наклона молекул и перпендикулярно ей [226].

Структура 2π -стенок зависит от их ориентации относительно проекции магнитного поля на плоскость плёнки **H_y** (рис. 7.1). На фото 7.1(а) стенка перпендикулярна **H_y**, направление **c**-директора вдали от стенки слева направо. На фото 7.1(б) стенка параллельна **H_y**, направление **c**-директора вдали от стенки сверху вниз. Ширина тёмной полосы в центральной части стенки, перпендикулярной **H_y** на рис. 7.1(а) меньше, чем в стенке, параллельной **H_y** (рис. 7.1(б)). В то же время ширина боковых тёмных полос в стенке на фото 7.1(а) больше, чем для боковых полос в стенке на фото 7.1(б).

Зависимость вида стенок от их ориентации будет обсуждаться далее в этом разделе.

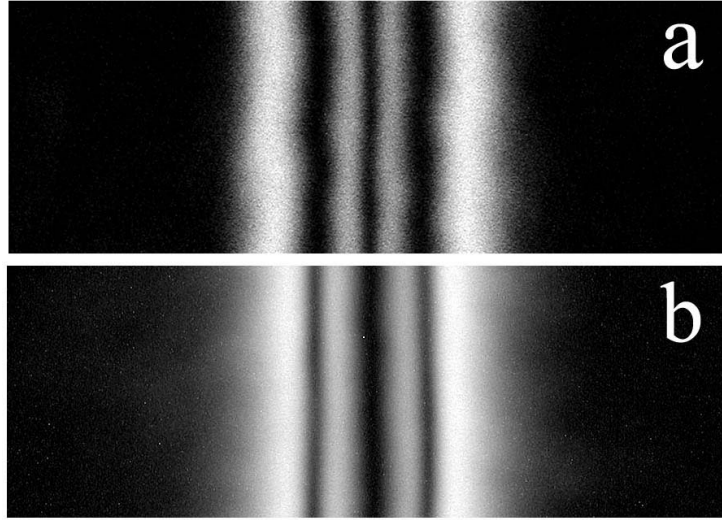


Рис. 7.1. Фотографии 2π -стенок в магнитном поле в плёнке ГГГБ. (а) Стенка перпендикулярна проекции магнитного поля на плоскость плёнки. (б) Стенка параллельна проекции поля на плоскость плёнки. $T = 53^\circ\text{C}$, $H = 3.3$ кЭ, $N = 4$. Горизонтальный размер фотографий 480 мкм. Из работы [261].

Было обнаружено, что структура 2π -стенок существенно зависит от наклона магнитного поля (угол α) относительно плоскости плёнки (рис. 7.2(а)). Зависимость полуширины 2π -стенки (расстояние между боковыми тёмными полосами, которые соответствуют повороту директора на угол $\pm 90^\circ$ относительно центра стенки) от α показана на рис. 7.2(б). Уширение 2π -стенки при уменьшении α происходит в основном в её центре. При малых α 2π -стенка распадается на две слабо связанные π -стенки (рис. 7.2(а3)).

Энергия смектической плёнки во внешнем поле может быть записана в виде

$$F = h \int \left[\frac{1}{2} K_S (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2} K_B (\nabla \times \mathbf{c})^2 + F_{in} \right] dx dy, \quad (7.1)$$

где h — толщина плёнки, $\mathbf{c}$ — двумерный вектор единичной длины с координатами $(\cos \varphi, \sin \varphi)$. Первые два слагаемых соответствуют ориентационной упругой энергии. Третье слагаемое — энергия взаимодействия жидкого кристалла с внешним полем. Минимизация (7.1) по отношению к $\varphi(x, y)$ даёт равновесную конфигурацию директора.

В зависимости от типа жидкого кристалла и внешнего поля вид энергии F_{in} может отличаться, что приводит к существованию дефектов различного типа. Начнём рассмотрение с неполярного SmC жидкого кристалла в магнитном поле. Для поля, направленного под углом α к плоскости плёнки $F_{in} = -\chi H^2 (A_1 \cos \varphi + A_2 \cos 2\varphi)$, где

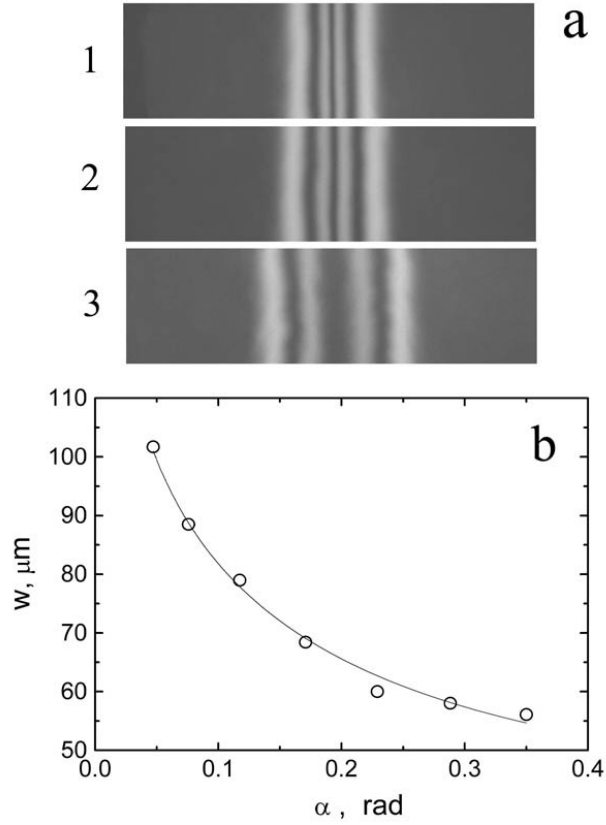


Рис. 7.2. (а) Вид 2π -стенки при различном наклоне магнитного поля относительно плоскости плёнки: $\alpha = 15^\circ$ (1), $\alpha = 9^\circ$ (2), $\alpha = 1.5^\circ$ (3). При уменьшении угла наклона 2π -стенка уширяется и образует две слабо взаимодействующие π -стенки. Магнитное поле $H=3.3$ кЭ перпендикулярно 2π -стенке. Горизонтальный размер кадров 700 мкм. Направление $\mathbf{c}$ -директора вдали от стенки слева направо. Число смектических слоёв $N = 7$, $T = 53^\circ\text{C}$. (б) Зависимость полуширины 2π -стенки от α . $N = 2$, ГГГБ. Кривая проведена по формуле (7.7). Из работы [261].

$A_1 = 1/2 \sin 2\theta \sin 2\alpha$, $A_2 = 1/2 \sin 2\theta \cos 2\alpha$. Распределение ориентации директора, соответствующее минимуму энергии, должно удовлетворять уравнению Эйлера

$$(\partial F / \partial \varphi')' - \partial F / \partial \varphi = 0. \quad (7.2)$$

Интегрирование (7.2) с учётом граничных условий на бесконечности даёт

$$\varphi' = \left[\frac{\chi H^2 (A_1 + A_2 - A_1 \cos \varphi - A_2 \cos 2\varphi)}{K_S K_\varphi} \right]^{1/2}. \quad (7.3)$$

В выражении (7.3) $\varphi' = d\varphi/dx$, $K_\varphi = \sin^2 \varphi + K_B/K_S \cos^2 \varphi$ для стенки, параллельной $\mathbf{H}_y$, $\varphi' = d\varphi/dy$, $K_\varphi = \cos^2 \varphi + K_B/K_S \sin^2 \varphi$ для стенки, перпендикулярной $\mathbf{H}_y$. При

$\alpha = 0$ выражение (7.3) принимает вид

$$\varphi' = (\chi H^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \left[\frac{\sin^2 \varphi}{K_S K_\varphi} \right]^{1/2}. \quad (7.4)$$

В одноконстантном приближении $K_S = K_B = K$, $K_\varphi = 1$ и решение уравнения (7.3) может быть записано в аналитическом виде. В зависимости от ориентации магнитного поля относительно плоскости плёнки имеется два решения:

$$\varphi = \mp \arctan[D / \sinh(Bx/\xi)], \quad \alpha \neq 0, \quad (7.5)$$

$$\varphi = \pm \arctan[\exp(Bx/\xi)], \quad \alpha = 0. \quad (7.6)$$

Здесь $\xi = \sqrt{K/\chi H^2}$ — магнитная корреляционная длина, $B^2 = \sin \theta \cos \alpha \sin(\theta + \alpha)$, $D^2 = \sin(\theta + \alpha) / \cos \theta \sin \alpha$. Выражение (7.5) описывает 2π -стенку, выражение (7.6) — π -стенку. Полуширина 2π -стенки расходится с уменьшением α :

$$w = 2\xi/B \ln \left(\sqrt{1 + D^2} + D \right). \quad (7.7)$$

При $w \gg \xi$ выражение для структуры 2π -стенки вблизи точек $\varphi = \pi/2$ и $\varphi = 3\pi/2$ можно записать в виде $\varphi \approx \mp 2 \arctan [\exp [B(w/2 \pm x)/\xi]]$. Знак $+$ в экспоненте берется для $x < 0$, знак $-$ для $x > 0$.

Экспериментально измеренная зависимость ширины стенок от α (рис. 7.2(b)) хорошо описывается выражением (7.7). Расстояния между тёмными и светлыми полосами (рис. 7.1) в стенках двух ориентаций были использованы для определения двумерных упругих констант K_S и K_B . Для этого выражение (7.3) интегрировалось для различных значений K_S и K_B и проводилось сопоставление с экспериментальными данными. Полученные таким образом величины K_S и K_B приведены на рис. 7.3. Магнитная анизотропия была взята равной $\chi = 1.2 \cdot 10^{-7}$ [1]. Отношение $K_B/K_S < 1$, что согласуется с результатами Ерёмина и др. [355] для плёнок неполярного SmC. В сверхтонких плёнках упругие константы несколько увеличиваются, что связано с поверхностным упорядочением.

7.2. Плёнки антисегнетоэлектрика в электрическом и магнитном поле

Структура и поведение линейных дефектов в антисегнетоэлектрике имеет ряд особенностей по сравнению с другими смектическими фазами. Рассмотрим вначале 2π -

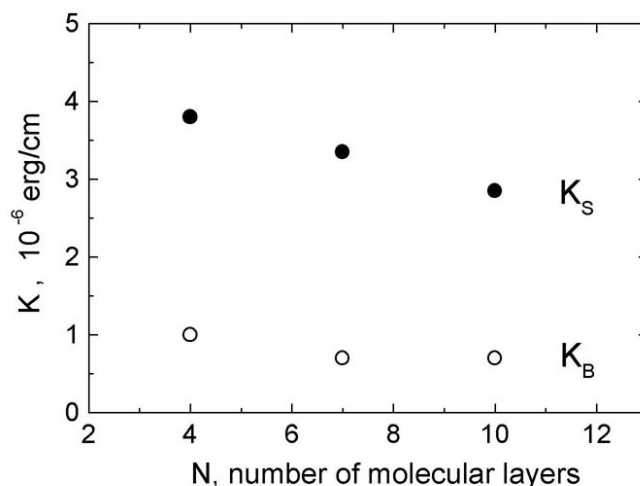


Рис. 7.3. Двумерные константы ориентационной упругости продольного (K_B) и поперечного (K_S) изгиба поля **c**-директора для плёнок ГГГБ различной толщины. $T = 53^\circ\text{C}$. Из работы [261].

стенки антисегнетоэлектрика в электрическом поле. Структура стенок зависит не только от их ориентации относительно электрического поля, но и от чётности числа слоёв в плёнке. В плёнках с нечётным числом слоёв поляризация перпендикулярна плоскости наклона молекул, в плёнках с чётным числом слоёв — параллельна плоскости наклона молекул [74]. На рис. 7.4 приведены фотографии 2π -стенок в электрическом поле в плёнках антисегнетоэлектрика с чётным и нечётным числом слоёв. В плёнках с чётным числом слоёв (рис. 7.4(a,b)) вдали от стенок **c**-директор ориентирован параллельно полю, в плёнках с нечётным числом слоёв (рис. 7.4(c,d)) перпендикулярно полю. Изменение ориентации **c**-директора в стенках схематически показано возле каждого кадра. Горизонтальная и вертикальная ориентация **c**-директора соответствует тёмным полосам. Из рис. 7.4 видно, что распределение деформации продольного и поперечного изгиба в стенке зависит как от ориентации стенки относительно поля, так и от чётности числа слоёв в плёнке. Различный вид стенок в плёнке одной толщины для разной ориентации относительно направления поля связан с анизотропией ориентационной упругости. Так, в плёнке с чётным числом слоёв (продольная поляризация) в 2π -стенке, ориентированной параллельно полю (рис. 7.4(a)), две боковые темные полосы уже, чем в стенке, ориентированной перпендикулярно полю (рис. 7.4(b)). В первом случае этим полосам соответствует деформация продольного изгиба, во втором случае — деформация поперечного изгиба. Из вида стенок можно заключить, что $K_S > K_B$. В полярных плёнках

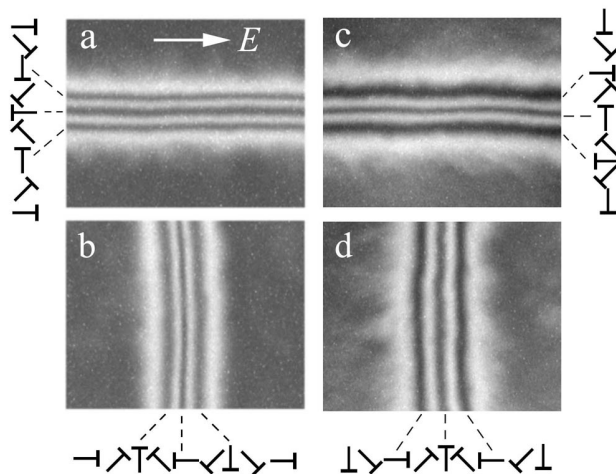


Рис. 7.4. 2π -стенки в антисегнетоэлектрических плёнках TFMNPVC с продольной ($N = 10$ (a,b)) и поперечной ($N = 11$ (c,d)) поляризацией. Направление электрического поля показано белой стрелкой. Поворот **c**-директора поперёк стенок показан у каждой фотографии. Горизонтальная и вертикальная ориентация **c**-директора соответствует тёмным полосам на фотографиях. Поляризатор и анализатор ориентированы в вертикальном и горизонтальном направлении. Горизонтальный размер каждой фотографии около 175 мкм. $E=6$ В/см (a, b), $E=2.5$ В/см (c, d), $T = 60^\circ\text{C}$. Из работы [365].

выражение, описывающее ориентацию **c**-директора в 2π -стенке в электрическом поле, может быть получено из (7.1)

$$\varphi'_{x,y} = \left[\frac{2PE(1 - \cos \varphi)}{K_S K_\varphi} \right]^{1/2}, \quad (7.8)$$

$K_\varphi = \cos^2 \varphi + K_B/K_S \sin^2 \varphi$ для стенки, параллельной ориентации **c**-директора вдали от стенки, $K_\varphi = \sin^2 \varphi + K_B/K_S \cos^2 \varphi$ для стенки, перпендикулярной ориентации **c**-директора. Интегрирование выражения (7.8) и сопоставление со структурой стенок с чётным числом слоёв позволило определить отношение упругих констант $K_S/K_B \approx 3$. В случае плёнки с чётным числом слоёв (рис. 7.4(a,b)) центральная тёмная полоса шире в стенке, параллельной электрическому полю. Для плёнок с нечётным числом слоёв ситуация обратная (рис. 7.4(c,d)). Однако внешние светлые полосы в стенках в плёнках с нечётным числом слоёв имеют неоднородную ширину и больший разброс положения по отношению к стенкам в плёнках с чётным числом слоёв. Это не позволило количественно характеризовать анизотропию ориентационной упругости в плёнках с нечётным числом слоёв.

Таким образом, в плёнках антисегнетоэлектрика с чётным числом смектических слоёв, как и в неполярных смектических плёнках (рис. 7.3) $K_S > K_B$. Как будет показано в разделе 7.4, это связано с отсутствием или с малой величиной поляризации плёнок.

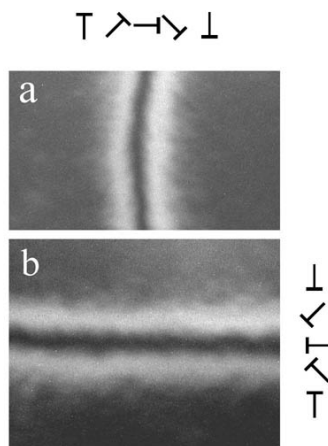


Рис. 7.5. Фотографии плёнки антисегнетоэлектрика толщиной 10 молекулярных слоёв с π -стенкой, ориентированной параллельно (а) и перпендикулярно (б) магнитному полю. Расстояние между светлыми полосами меньше при деформации продольного изгиба в середине стенки. Ориентация $\mathbf{c}$ -директора в π -стенках схематически показана возле каждой фотографии. Поляризатор и анализатор ориентированы в вертикальном и горизонтальном направлении. Горизонтальный размер каждой фотографии около 285 мкм. TFMHPBC, $H=2$ кЭ, $T = 60^\circ\text{C}$. Из работы [365].

Впервые было проведено исследование стенок в плёнках антисегнетоэлектрика в магнитном поле. В отличие от рассмотренных ранее в разделе 7.1 плёнок неполярного SmC , в тонких плёнках SmC_A^* с чётным числом слоёв могут существовать только π -стенки и в том случае, когда H параллельно плоскости плёнки, и когда поле наклонено относительно плоскости плёнки. На рис. 7.5 приведены фотографии π -стенок в плёнке TFMHPBC толщиной 10 слоёв в магнитном поле, параллельном плоскости плёнки. Вдали от стенок направление $\mathbf{c}$ -директора вертикальное. Ширина π -стенки, ориентированной параллельно магнитному полю, меньше, чем у стенки, ориентированной перпендикулярно полю. Это связано с различием ориентационных упругих констант продольного и поперечного изгиба и согласуется с результатами, полученными для стенок в электрическом поле. При ориентации магнитного поля, параллельной плоскости плёнки, структура π -стенки в антисегнетоэлектрике описывается тем же выражением (7.4), что и для SmC . Из измерений ширин стенок (между двумя светлыми полосами) и сопоставле-

ния с рассчитанными ширинами стенок определены величины констант ориентационной упругости. Величины констант ориентационной упругости в плёнке толщиной 10 слоёв оказываются равными $K_S = 1.1 \cdot 10^{-6}$ эрг/см, $K_B = 3.7 \cdot 10^{-7}$ эрг/см. Величина анизотропии упругих констант K_S/K_B согласуется с результатами измерений в электрическом поле ($K_S/K_B \approx 3$).

Изучена динамика переориентации антисегнетоэлектрического жидкого кристалла при изменении направления внешнего поля. При изменении направления электрического поля на противоположное система оказывается в неустойчивом состоянии. Происходит переориентация *c*-директора путём поворота молекул на большой площади. При наличии в плёнке стенок они играют важную роль в процессе переориентации. На рис. 7.6 показан процесс переориентации в образце с 2π -стенками. В начальном состоянии в образце имеются 2π -стенки (двойные тёмные полосы на рис. 7.6(a)). Напомним, что в центре 2π -стенки направление поляризации противоположно направлению поля. После переключения направления поля в центре каждой из стенок направление поляризации оказывается параллельным полю. Центральная часть 2π -стенок расширяется и в процессе переориентации в плёнке образуются π -стенки различной ширины (рис. 7.6(c), светлые полосы). Различная ширина π -стенок (светлые полосы на рис. 7.6(c)) связана с тем, энергетически выгодна или невыгодна ориентация *c*-директора в центре этих стенок. Центральные участки «прежних» 2π -стенок ещё больше расширяются, и эта ориентация устанавливается в большей части образца. В результате образуются новые 2π -стенки (рис. 7.6(d–f), двойные тёмные полосы). Два линейных дефекта в левой части рис. 7.6(d) со временем аннигилируют.

7.3. Анизотропия упругих констант в сегнетоэлектрике. Структура стенок в электрическом и магнитном поле

Двумерная упругость — одна из основных характеристик смектических жидких кристаллов. В неполярных плёнках анизотропия упругости K_B/K_S меньше единицы. Различие между поперечной и продольной упругостью, его зависимость от характеристик жидкого кристалла — важнейшие вопросы физики смектических структур. Нами были проведены исследования зависимости анизотропии ориентационной упругости от поляризации жидкого кристалла. Для определения зависимости ориентационной упругости от поляризации были исследованы периодические структуры в плёнках с различной величиной поляризации на смесях полярных изомеров 11BSMHOB.

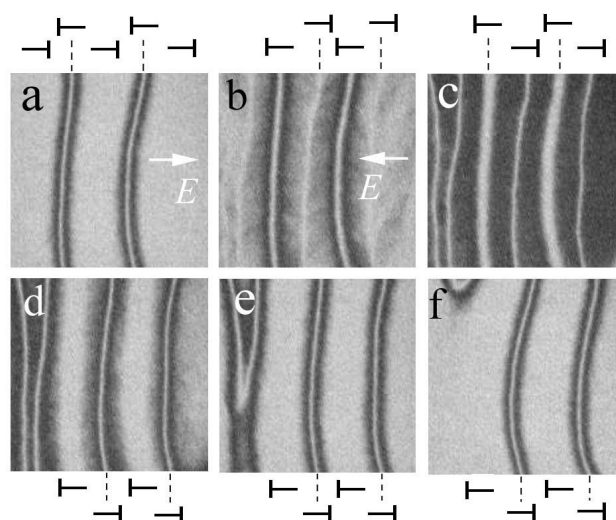


Рис. 7.6. Переориентация директора в плёнке SmC_A^* с 2π -стенками при изменении направления электрического поля на 180° . Белыми стрелками на кадрах (a) и (b) показано направление электрического поля. Изменение направления поля происходит в момент времени $t = 0$ между кадрами (a) и (b). $t = 2.1$ с (b), 3.1 с (c), 6.4 с (d), 7.2 с (e), 12 с (f). Переориентация происходит путём трансформации стенок. Поляризатор и анализатор слегка раскрещены. Горизонтальный размер фотографий около 300 мкм. TFMHPBC, $N = 12$, $T = 60^\circ\text{C}$. $E = 8.5$ В/см. Из работы [365].

В экспериментах использовались два метода получения периодической структуры в плёнках. В неполярных плёнках периодическое изменение ориентации **c**-директора было получено при образовании в плёнке дополнительных смектических слоёв. Образование периодической структуры наблюдалось, когда плёнка нагревалась выше температуры объёмного фазового перехода в нематическую фазу T_C , а затем охлаждалась ниже T_C . При низкой температуре вещество из мениска может двигаться к центру плёнки и приводить к образованию более толстой плёнки однородной толщины с радиальной структурой полос (рис. 7.7(a)). Поскольку число полос в структуре постоянно, период структуры существенно уменьшается от края плёнки к ее центру. Периодическая структура может существовать в плёнке в течение длительного времени (более часа), что позволяет провести измерения.

В полярных плёнках периодические структуры получены путём приложения к плёнке переменного электрического поля. В поле происходит периодическая переориентация **c**-директора, которая приводит к образованию в плёнке параллельных 2π -стенок. В экспериментах использовалось поле с частотой 0.1–1 Гц и амплитудой 6–10 В/см. После выключения поля структура 2π -стенок релаксирует и может образоваться струк-

тура с практически постоянным периодом. На рис. 7.7(b) показан участок плёнки с практически параллельными полосами. Такая структура может существовать в плёнке в течение нескольких минут. Число полос и их период зависят от величины переменного электрического поля и времени, в течение которого оно было приложено к плёнке. Большая часть измерений была проведена на структурах с периодичностью 25–50 мкм.

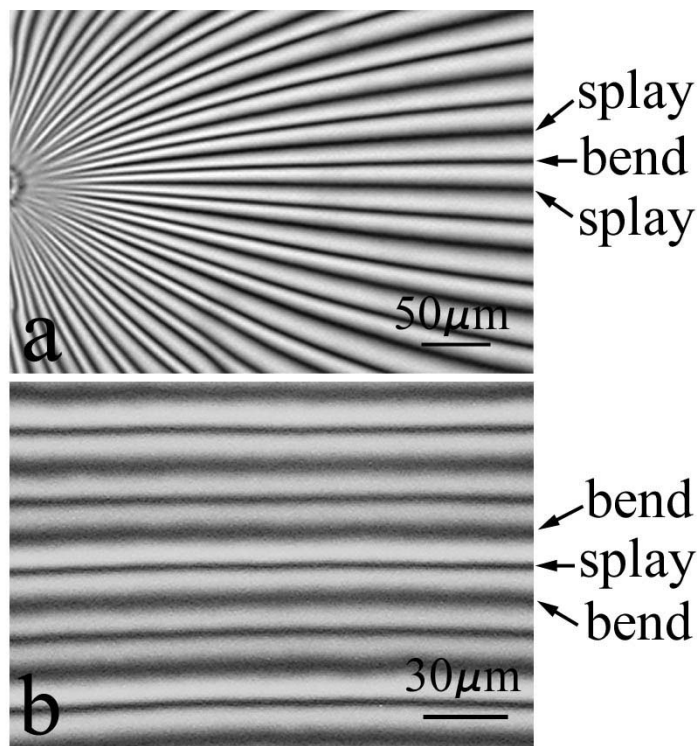


Рис. 7.7. Радиальная ориентация полос в неполярной плёнке рацемической смеси 11BSMНОВ (а). Периодическая структура стенок в плёнке хирального 11BSMНОВ (b). Различие в ширинах тёмных полос связано с анизотропией ориентационной упругости. В рацемической смеси участки с деформацией поперечного изгиба шире, чем участки с деформацией продольного изгиба ($K_S > K_B$), в плёнках хирального изомера ситуация обратная ($K_S < K_B$). Поляризатор и анализатор ориентированы в вертикальном и горизонтальном направлении. $T = 103^\circ\text{C}$. Из работы [367].

На рисунке 7.7 приведены фотографии периодической структуры в неполярной плёнке, приготовленной из рацемической смеси изомеров (а) и в полярной плёнке из хирального изомера (b). Распределение ориентации с-директора в периодической структуре было определено с помощью комбинации наблюдений в скрещенных поляризаторах и без анализатора. Участки с деформацией продольного и поперечного изгиба указаны с правой части рисунка. Из анализа структуры следует, что в неполярной плёнке $K_B/K_S < 1$, в плёнке, приготовленной из хирального изомера $K_B/K_S > 1$. Для опре-

деления зависимости упругой анизотропии от поляризации были приготовлены плёнки из смектических жидких кристаллов с различной концентрацией рацемической смеси и хирального изомера. Для определения анизотропии K_B/K_S была использована теория двумерной упругости смектика.

Рассмотрим периодическую структуру полос, параллельных оси y . Уравнение Эйлера даёт выражение для угла ориентации $\mathbf{c}$ -директора $\varphi(x)$

$$x - x_0 = A \int_{\varphi(x_0)}^{\varphi(x)} \sqrt{K_S \sin^2 \varphi + K_B \cos^2 \varphi} d\varphi, \quad (7.9)$$

где константа A зависит от периода структуры. Периодическая структура метастабильна по отношению к однородно ориентированному образцу.

Из относительной ширины полос может быть определено отношение упругих констант K_B/K_S . Расстояние w_B и w_S между соседними светлыми полосами, между которыми преобладает деформация продольного (w_B) или поперечного (w_S) изгибов соответствует повороту φ на угол $\pi/2$. Отношение ширин w_B и w_S может быть записано в виде

$$\frac{w_B}{w_S} = \frac{\int_{3\pi/4}^{5\pi/4} \sqrt{\sin^2 \varphi + \frac{K_B}{K_S} \cos^2 \varphi} d\varphi}{\int_{\pi/4}^{3\pi/4} \sqrt{\sin^2 \varphi + \frac{K_B}{K_S} \cos^2 \varphi} d\varphi}. \quad (7.10)$$

Отношение w_B/w_S рассчитано как функция K_B/K_S . Из сопоставления экспериментальных данных с результатами расчёта была определена величина упругой анизотропии (рис. 7.8). Отношение K_B/K_S существенно увеличивается при увеличении доли хирального изомера X (рис. 7.8), т. е. при увеличении поляризации.

В плёнках SmC^* увеличение поляризации плёнки приводит к изменению энергии, необходимой для продольной деформации $\mathbf{c}$ -директора [368]. В отсутствие свободных зарядов добавка к K_B зависит от волнового вектора q деформации [224, 243, 368], и K_B должна расходиться при $q \rightarrow 0$. Однако присутствующие в плёнке свободные заряды частично экранируют поляризационные заряды. Электростатическая энергия зависит от дебаевской длины λ . В длинноволновом пределе $q \ll 1/\lambda$ эффективная константа K_B не зависит от q [369]. Добавка к упругой константе продольного изгиба пропорциональна P^2 [369]. Типичная величина дебаевской длины в полярных смектических плёнках составляет порядка 1 мкм [369]. В нашем случае период структур существен-

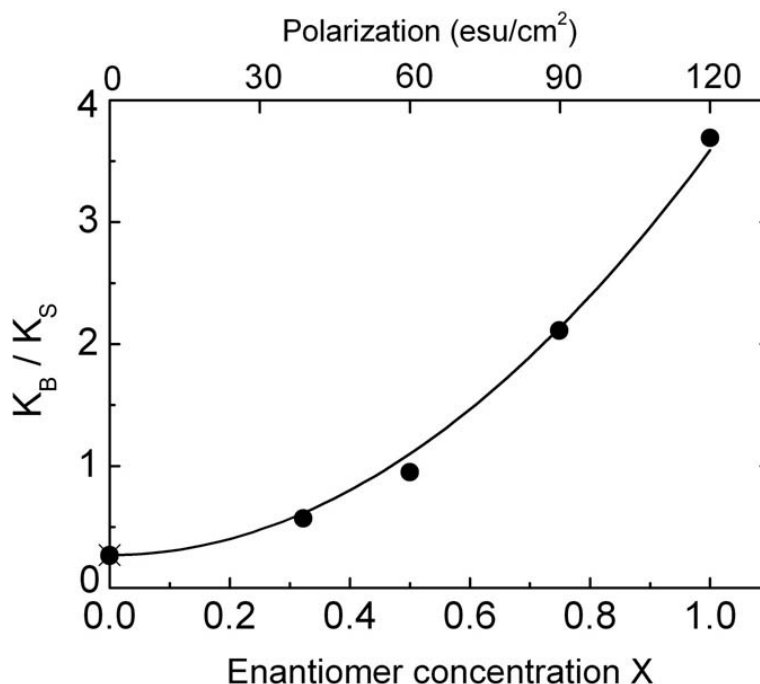


Рис. 7.8. Зависимость K_B/K_S в плёнках 11BSMНОВ от концентрации хирального изомера X и поляризации. Кружки — данные, полученные из анализа периодической структуры. Линия — аппроксимация данных квадратичной функцией. Поляризация жидкого кристалла рассчитана по формуле $P = XP_0$, где P_0 — поляризация хирального изомера. $T = 103^\circ\text{C}$. Из работы [367].

но больше λ . Таким образом, наши результаты соответствуют длинноволновому пределу. Линией на рисунке 7.8 показана подгонка экспериментальных данных функцией $K_B/K_S = K_B^0/K_S + \beta P^2$ с подгоночными параметрами K_B^0/K_S и β , где K_B^0 — константа продольного изгиба в неполярном веществе. Экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретическими предсказаниями [369]. Исследование 2π -стенок в плёнках с большой величиной поляризации затруднено, как и в плёнках антисегнетоэлектрика с поперечной поляризацией. Исследования 2π -стенок в электрическом поле были проведены в плёнках 11BSMНОВ с малой величиной поляризации. Для плёнок с концентрацией изомера $X = 0.32$ отношение констант ориентационной упругости, определённое из структуры 2π -стенок, оказалось равным $K_B/K_S \approx 0.55$, что согласуется с результатами измерений на периодической структуре (рис. 7.8). В рацемической смеси 2π -стенки были исследованы в магнитном поле подобно тому, как это было сделано для нехирального вещества ГГГБ (раздел 7.1). Анизотропия упругих констант для рацемической смеси оказалось равной $K_B/K_S \approx 0.27$, что близко к величине, полученной из измерений на периодической структуре (крест на рис. 7.8).

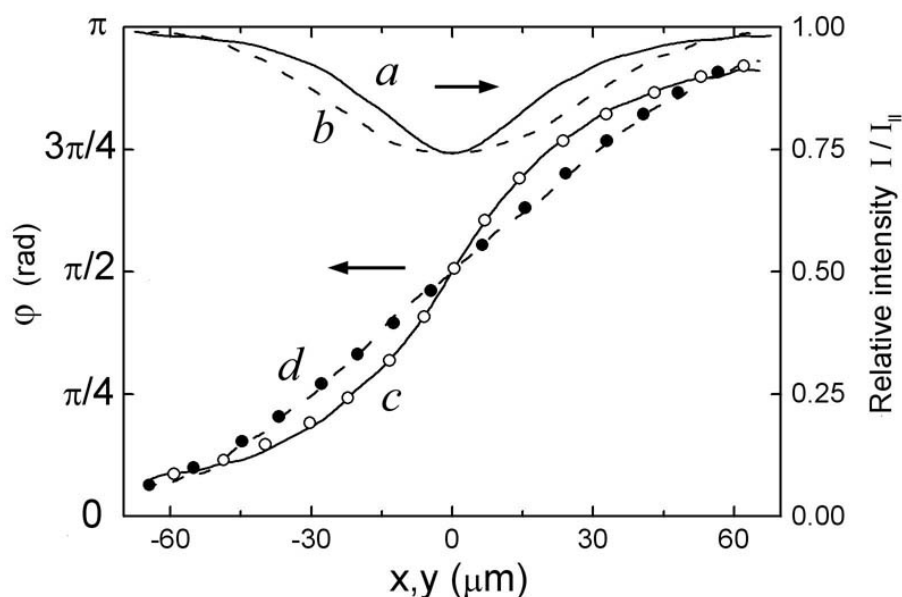


Рис. 7.9. Измеренная интенсивность отражения света от плёнки с π -стенкой в магнитном поле. Поляризация падающего света параллельна ориентации $\mathbf{c}$ -директора вдали от стенки. Кривые (a) и (b) — относительная интенсивность отражения света $I/I_{||}$ для стенки, ориентированной параллельно (сплошная линия) и перпендикулярно (пунктирная линия) ориентации $\mathbf{c}$ -директора вдали от стенки. $I_{||}$ — интенсивность отражения света для поляризации, параллельной ориентации $\mathbf{c}$ -директора вдали от стенки. Кривые (c) и (d) — распределение ориентации $\mathbf{c}$ -директора (угол φ) в стенке, рассчитанное из интенсивности отражения (a) и (b). Точки — результат расчёта структуры стенок по формуле (7.4) с параметрами $\chi_a H^2 \sin^2 \theta / K_B = 2.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, $\chi_a H^2 \sin^2 \theta / K_S = 0.71 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$; $H = 3 \cdot 10^3 \text{ Э}$. Измерения проведены на рацемической смеси 11BSMHOV, $N = 8$, $T = 104^\circ\text{C}$. Из работы [366].

Структура стенок может быть определена из измерений интенсивности отражения от плёнок линейно поляризованного света. В неполярных плёнках исследованы π -стенки в магнитном поле. В полярных плёнках исследованы 2π -стенки в электрическом поле. На рисунке 7.9 кривыми (a) и (b) показана экспериментально измеренная интенсивность отражения света от плёнки поперёк π -стенки. Измерения проведены для стенки, ориентированной параллельно (сплошная линия) и перпендикулярно (пунктирная линия) магнитному полю. Интенсивность отраженного от плёнки света зависит от угла φ между $\mathbf{c}$ -директором и направлением поляризации падающего света, т. е. от ориентации $\mathbf{c}$ -директора относительно его ориентации вдали от стенки. Интенсивность может быть выражена через интенсивности отражения света, поляризованного параллельно $\mathbf{c}$ -директору $I_{||}$ и перпендикулярно ему $I_{\perp}$. Для тонких плёнок можно использовать вы-

ражение $I = I_{\parallel} \cos^2 \varphi + I_{\perp} \sin^2 \varphi$. Из измерений интенсивности определено распределение ориентации **c**-директора в направлении поперёк стенки. Кривыми (с) и (d) на рисунке 7.9 показано рассчитанное из (а) и (b) распределение ориентации **c**-директора φ в стенках.

На рисунке 7.10 кривая (а) показывает экспериментально измеренную интенсивность отражения поперёк 2π -стенки в электрическом поле. В данной геометрии 2π -стенка выглядит как две тёмные полосы на светлом фоне. Кривая (b) показывает ориентацию **c**-директора в стенке, рассчитанную из отражения от плёнки (а).

Структура стенок зависит от констант двумерной ориентационной упругости **c**-директора. Определённая в эксперименте структура стенок позволяет провести сопоставление с теорией. В одноконстантном приближении структура стенки не зависит от ее ориентации относительно направления поля. Для исследовавшихся плёнок это не так (рис. 7.9). Полуширина π -стенки, ориентированной параллельно полю, заметно меньше, чем у стенки, ориентированной перпендикулярно полю. Наблюдаемое различие свидетельствует об анизотропии упругих констант. Распределение ориентации **c**-директора в 2π -стенках также свидетельствует о различии упругих констант продольного и поперечного изгиба.

Структура стенок может быть рассчитана из выражений (7.4,7.8). На рисунках 7.9 и 7.10 точками показаны рассчитанные структуры стенок при отношении констант ориентационной упругости $K_B/K_S \approx 0.27$ для неполярной плёнки (рис. 7.9) и $K_B/K_S \approx 0.33$ для полярной плёнки с малой величиной поляризации (рис. 7.10). Рассчитанная структура стенок хорошо соответствует экспериментальным данным. Полученные результаты свидетельствуют, что структура стенок описывается теорией, учитывающей анизотропию ориентационных упругих констант.

Рассмотрим вкратце вопрос о причине разницы K_S и K_B в неполярных плёнках. Двумерные ориентационные константы могут быть выражены через упругие константы нематика K_{11} , K_{22} и K_{33} [224]:

$$\begin{aligned} K_S &= K_{11} \sin^2 \theta, \\ K_B &= K_{22} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + K_{33} \sin^4 \theta. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Выражения (7.11) записаны без учёта слоевой структуры смектика. В нематике, как правило, константа K_{22} меньше K_{11} , а K_{33} сравнима с K_{11} [1]. Анизотропия двумерных упругих констант смектика может отражать различие упругих констант в нематической

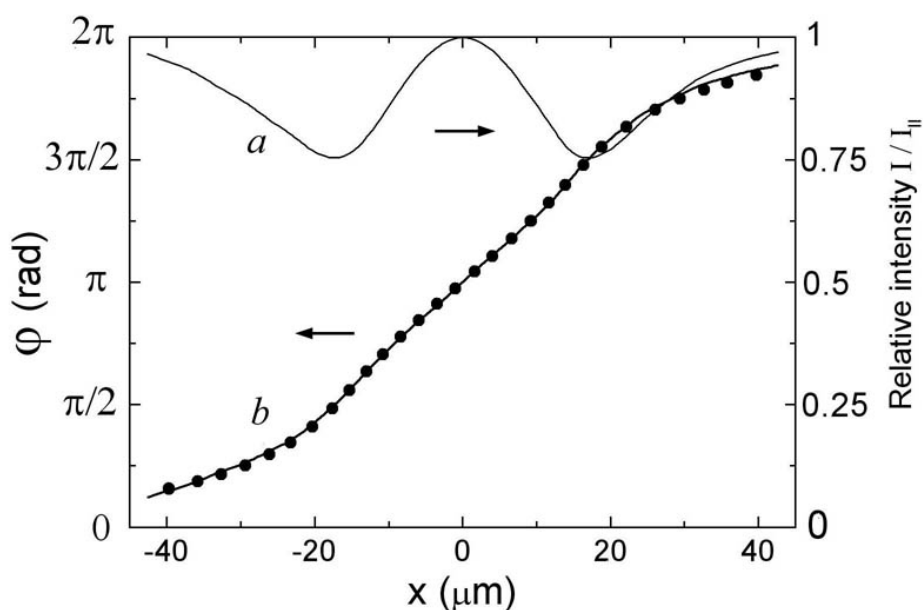


Рис. 7.10. Интенсивность отражения света (а) от плёнки с 2π -стенкой в электрическом поле. 2π -стенка параллельна ориентации **c**-директора вдали от стенок. Поляризация падающего света параллельна ориентации **c**-директора вдали от стенки. Кривая (b) — распределение ориентации **c**-директора в стенке, определённое из измеренной интенсивности отражения (а). Точки — результат численного расчёта структуры стенки $\varphi(x)$ с использованием формулы (7.8) с параметрами $PE/K_S = 1.65 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, $PE/K_B = 4.95 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Измерения проведены на хиральной смеси 11BSMНОВ с содержанием хирального изомера 9.6%. $E = 11.5 \text{ В/см}$, $N = 6$, $T = 103^\circ \text{C}$. Из работы [366].

фазе.

7.4. Модулированные текстуры в мениске смектических плёнок

Ранее в этой главе были рассмотрены дефекты, которые связаны с изменением ориентации **c**-директора. В данном разделе мы рассмотрим другой тип дефектов с модуляцией высоты смектической плёнки в мениске.

Нами обнаружена модуляция высоты поверхности переходного слоя (мениска) между плоской свободно подвешенной плёнкой и объёмным образцом. Были проведены исследования с использованием нескольких методик: оптической поляризованной микроскопии, интерферометрии фазового сдвига, атомно-силовой микроскопии. Эксперименты проведены на ряде веществ, образующих SmC^* фазу. Результаты для всех них оказались схожими. На рис. 7.11 приведены фотографии мениска плёнок в поляризованном свете. Вертикальная линия на фото — граница между мениском (справа) и плёнкой

однородной толщины (слева). Толщина мениска увеличивается слева направо. В SmC^* фазе в мениске наблюдалось образование ряда модулированных структур. В тонком участке это разветвляющиеся полосы, ориентация которых близка к параллельной в областях между разветвлениями. В более толстом участке появляется модуляция полос в поперечном направлении и при большей толщине образуется двумерная структура. На вставке на рис. 7.11(а) показан участок, в котором появляется поперечная модуляция. Двумерная структура в толстой части мениска напоминает систему фокальных доменов [257, 370]. Период одномерной структуры и размер доменов увеличиваются при увеличении толщины мениска. В плёнке однородной толщины модулированные структуры не образуются.

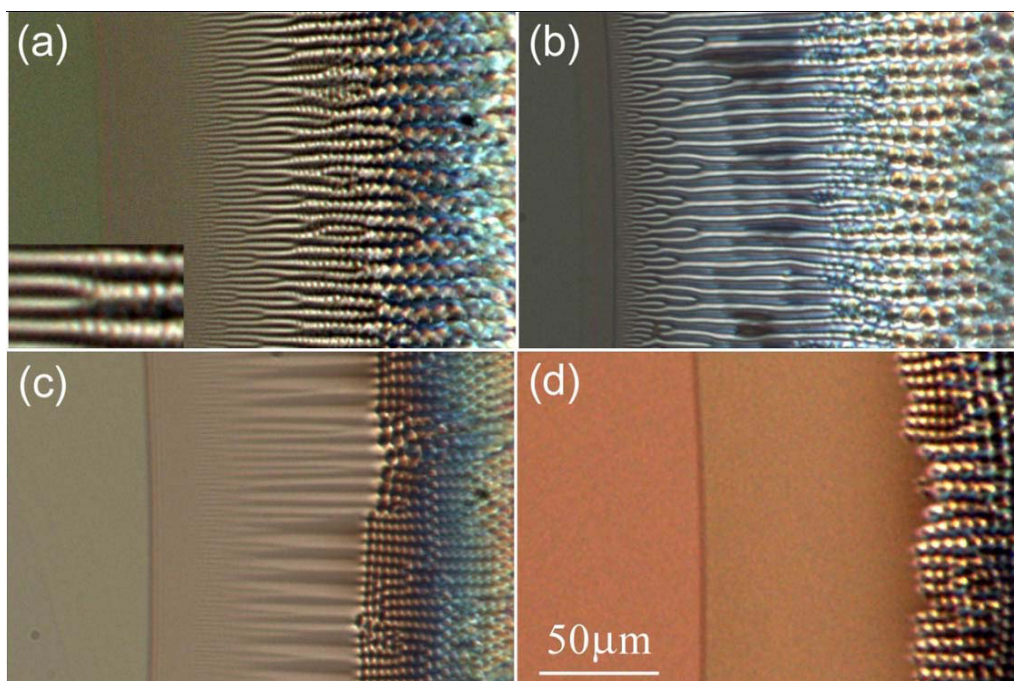


Рис. 7.11. Фотографии мениска смектических плёнок SCE-9 при разных температурах. (а,б) плёнка в SmC^* фазе, $T = 37.5^\circ\text{C}$ (а), $T = 67^\circ\text{C}$ (б); непосредственно выше температуры перехода SmC^*-SmA в объёмном образце, $T = 70^\circ\text{C}$ (с); $T = 74.5^\circ\text{C}$ (д). Фотографии сняты в проходящем свете с раскращенным поляризатором и анализатором. Угол поворота анализатора в каждом случае выбирался так, чтобы получить максимальный контраст. Из работы [251].

Остановимся более подробно на зависимости текстуры в мениске от температуры (рис. 7.11). При нагреве до температуры перехода в SmA фазу контраст полос уменьшается, полосы становятся менее изогнутыми (рис. 7.11(с)). В SmA фазе вблизи температуры перехода в фазу с наклоненными молекулами наличие полос может быть связано

с наклоном молекул в поверхностных слоях. При более высокой температуре полосы исчезают, и остаётся только структура из фокальных доменов в толстом участке мениска (рис. 7.11(d)). При дальнейшем нагреве происходит исчезновение структуры фокальных доменов, причём домены пропадают без уменьшения контраста один за другим, начиная с более тонких участков. При высокой температуре дефекты полностью исчезают. При охлаждении трансформация дефектов происходит в обратном порядке. При постоянной температуре дефекты в мениске сохраняются как минимум в течение нескольких месяцев, что свидетельствует о стабильности структур.

О наблюдении периодических структур в мениске плёнок или вблизи частиц, помещённых в плёнку, сообщалось ранее [227, 371–373]. Высказывались предположения, что периодические структуры связаны с модуляцией *c*-директора в плоскости слоёв [227, 373]. Для выяснения природы наблюдающихся периодических структур плёнки были исследованы с помощью интерферометрии фазового сдвига в отражённом свете [374, 375] и атомно-силовой микроскопии. На рис. 7.12(a) приведена интерферограмма мениска в SmC^* фазе. Главной её особенностью является то, что интерференционные полосы в мениске изогнуты. Восстановленный из серии интерферограмм профиль поверхности мениска вдоль пунктирной линии показан в нижней части рис. 7.12(b). Периодическая модуляция интерференционной картины (рис. 7.12) связана с наличием полос (рис. 7.11(a–c)): при нагреве выше T_C , когда полосы исчезают, модуляция в интерференционной картине пропадает.

Результаты интерферометрических измерений подтверждены измерениями профиля мениска с помощью АСМ на ряде веществ как нами, так и в последующих независимых измерениях немецкой группы [376, 377]. Модуляции наблюдались в плёнках полярных SmC^* веществ и в плёнках, приготовленных из неполярного SmC . На рис. 7.13 показан полученный с помощью АСМ профиль мениска плёнки в SmC^* фазе. Амплитуда модуляции и период структуры, наблюдаемые в АСМ, соответствуют данным, полученным в оптических измерениях. Таким образом, результаты однозначно свидетельствуют о наличии модуляции поверхности мениска.

Можно предложить несколько причин образования модулированной структуры. Модулированные структуры наблюдаются как в полярных SmC^* , так и в неполярных SmC плёнках [251, 373, 376]. Можно утверждать, что появление модулированных структур не связано непосредственно с поляризацией жидкого кристалла. Механизм, отвечающий за образование бороздок в мениске, может быть связан с изменением угла наклона

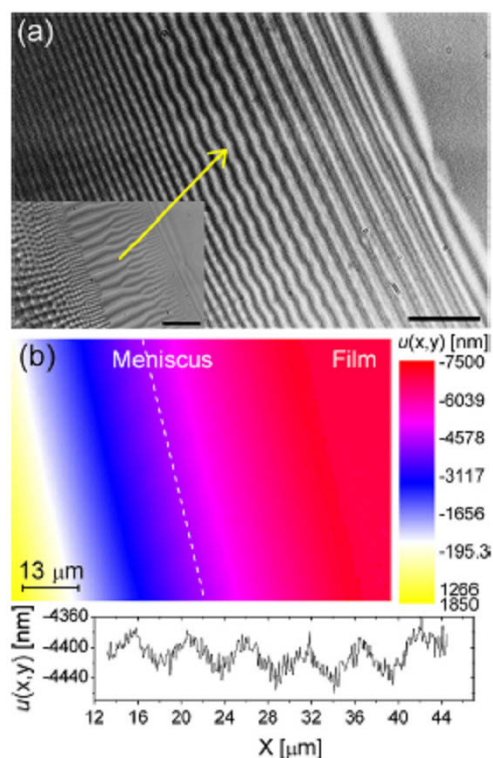


Рис. 7.12. (а) Интерферограмма плёнки ZLI-3488 в SmC^* фазе. На вставке показана фотография этого же участка в проходящем белом свете. (б) Рассчитанный из интерферограммы профиль мениска. Нижний график: профиль поверхности мениска вдоль пунктирной линии. $T = 40^\circ\text{C}$. Из работы [251].

молекул при переходе из SmA в SmC фазу. Образование периодической структуры наблюдалось в оптической ячейке со смектическими слоями, параллельными плоскости ячейки, при переходе из SmA в SmC фазу [378]. Качественное объяснение образования полос в ячейке состоит в следующем [378]. Увеличение угла наклона молекул при охлаждении приводит к уменьшению толщины слоёв. Если для молекул жидкого кристалла на поверхностях ячейки сцепление жёсткое, уменьшение толщины при охлаждении эквивалентно механическому напряжению, приложенному к плёнке. Это напряжение может привести к изгибу слоёв, аналогично изгибу слоев при растяжении [379]. Если жесткие граничные условия реализуются на подложке (рамке), на которой приготовлена плёнка, может иметь место аналогичный эффект. Известно, что параболические фокальные домены [370] также возникают в сильно напряжённых образцах. Следует, однако, отметить, что модулированная структура в оптических ячейках является метастабильным состоянием и со временем исчезает [378]. В нашем случае модулированные структуры при постоянной температуре существуют в неизменном виде в течение месяцев.

Другой возможной причиной, приводящей к появлению модуляций в мениске, мо-

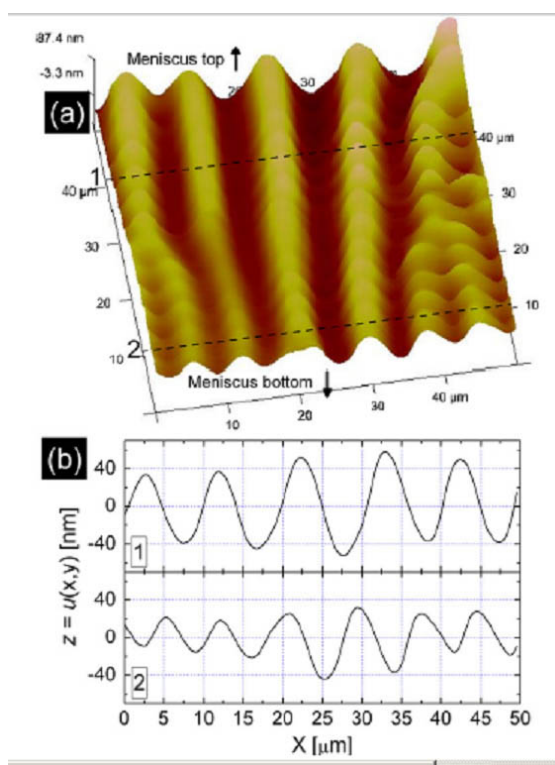


Рис. 7.13. (а) Изображение мениска плёнки SCE-12 в SmC^* фазе, полученное с помощью АСМ. $T = 20^\circ\text{C}$ (б) Профили мениска вдоль линий 1 и 2. Из работы [251].

жет служить линейная ориентационная упругость поля $\mathbf{c}$ -директора. Напомним, что в полярных плёнках из-за нарушения зеркальной симметрии в упругой энергии может существовать слагаемое $K\lambda[\nabla \times \mathbf{c}]_z$ [287, 358]. В SmC^* это линейное слагаемое имеется как в плёнках постоянной толщины, так и в мениске. В неполярных плёнках линейные слагаемые отсутствуют, однако они могут появляться в мениске. Рассмотрим смектический мениск (рис. 7.14) с изгибом $\mathbf{c}$ -директора (рис. 7.14(с)). Модуляция ориентации $\mathbf{c}$ -директора может приводить к изгибу линии дислокации (линии АВ), поскольку $\mathbf{c}$ -директор должен ориентироваться параллельно ей (рис. 7.14(с)). Это приведет к модуляции толщины мениска (рис. 7.14(б,с)). Упругая энергия директора состоит из двух слагаемых (линейного и квадратичного). Конкуренция этих двух слагаемых может приводить к тому, что модуляция станет энергетически выгодна. Качественное объяснение состоит в следующем. Квадратичное слагаемое положительно. При отсутствии модуляции в мениске линейное слагаемое $K\lambda[\nabla \times \mathbf{c}]_z$ не дает вклада в суммарную энергию. Это слагаемое, однако, может привести к выигрышу в энергии в модулированной части мениска. Причина состоит в том, что в более толстых участках отрицательный вклад

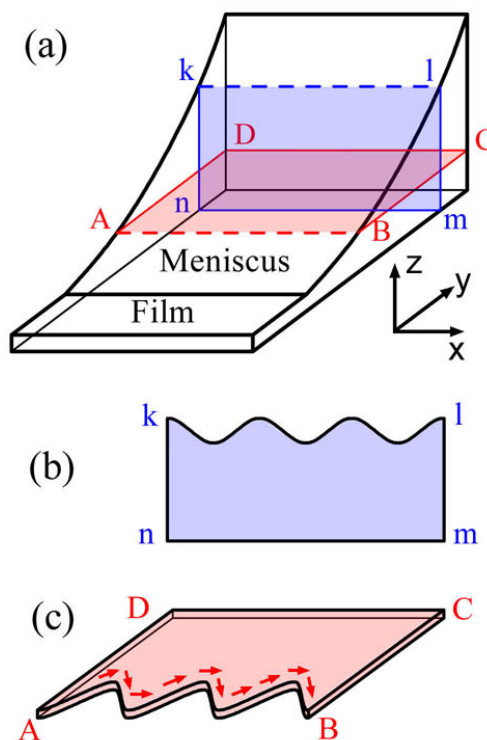


Рис. 7.14. Схематическое изображение мениска смектической плёнки (а). Вертикальный $klmn$ и горизонтальный $ABCD$ разрезы мениска схематически показаны на рисунках (b) и (c). Пунктирные линии kl и AB на поверхности мениска (а) изогнуты (b,c). Стрелками показана ориентация c -директора, параллельная границе толщин.

линейного слагаемого в энергию может не компенсироваться участками меньшей толщины (долинами).

Основные результаты данной главы заключаются в следующем:

1. Впервые в неполярных свободно подвешенных смектических плёнках в магнитном поле наблюдались как 2π -, так и π -стенки, определена структура π -стенок в магнитном поле. Структура стенок существенно зависит от их ориентации относительно направления поля. Впервые наблюдался распад 2π -стенки на две π -стенки при изменении ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки. Определены анизотропия двумерной ориентационной упругости поля молекулярного упорядочения, ориентационные упругие константы в сверхтонких неполярных смектических плёнках, их зависимость от толщины плёнки.
2. Впервые исследованы π -стенки в плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла в магнитном поле. Определена величина констант ориентационной

упругости в плёнках с продольной электрической поляризацией. Структура 2π -стенок в плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла зависит от ориентации стенок относительно электрического поля и от чётности числа смектических слоёв в плёнке. Изучена переориентация **c**-директора в плёнках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла в электрическом поле с участием 2π -стенок.

3. Изучено влияние поляризации на ориентационную упругость в SmC^* плёнках. Определена зависимость анизотропии ориентационной упругости от поляризации плёнок.
4. Обнаружена периодическая модуляция высоты переходного слоя (мениска) между полярной свободно подвешенной смектической плёнкой и объёмным материалом.

ГЛАВА 8 Сmekтические плёнки вблизи температур структурной неустойчивости

В главе приведены результаты исследования стабильности слоевой структуры свободно подвешенных смектических плёнок. Неустойчивость слоевой структуры может возникнуть при нагреве плёнки вблизи температур послойных переходов утоньшения, а также при внешних воздействиях. Определена энергия взаимодействия поверхностей плёнок в области температур структурной неустойчивости. Обнаружен эффект утолщения плёнок фоточувствительного жидкого кристалла при освещении, обратный известному и широко исследуемому эффекту утоньшения.

8.1. Утоньшение свободно подвешенных смектических плёнок. Взаимодействие поверхностей

Переходы утоньшения смектических плёнок при их нагреве подробно обсуждались в Главе 1. В начале настоящего раздела мы напомним основные особенности этого явления. Существование плёнок выше температуры плавления смектических слоёв в объёмном образце T_C связано с их слоевой структурой и поверхностным упорядочением. Поверхностное упорядочение сохраняет слоевую структуру у поверхности выше температуры объёмного плавления [152]. Трансляционный порядок проникает вглубь плёнки на корреляционную длину ξ . Если упорядочение, индуцированное двумя поверхностями, эффективно перекрывается, т. е. $2\xi > L$, где L — толщина плёнки, трансляционный порядок существует по всей плёнке. При увеличении температуры ξ уменьшается, что приводит к уменьшению параметра трансляционного порядка ψ в центре плёнки. Выход из неустойчивого состояния происходит путём утоньшения плёнки. Вещество из центрального слоя уходит в мениск и в плёнке с меньшим числом слоёв ($N - 1$) отношение $2\xi/L$ и ψ увеличиваются, что стабилизирует смектическую структуру в плёнке. Дальнейший нагрев приводит к новой неустойчивости и к следующему утоньшению плёнки. Характерная область температур структурной стабильности плёнок выше T_C для плёнок с $N < 20$ составляет порядка 2°C , для плёнок с $N \sim 5$ порядка 10°C , плёнки в 2 молекулярных слоя могут существовать до температур, на $25\text{--}30^\circ$ превышающих температуру объёмного фазового перехода.

Вблизи перехода утоньшения нами обнаружено необычное явление — изменение размера и формы капель холестерика в смектической плёнке. Используя это явление, было исследовано поведение поверхностного натяжения в области температур послой-

ного утоньшения. Форма капель очень чувствительна к малым различиям между поверхностным натяжением плёнки и объёмного образца.

Измерения проведены на смектическом жидком кристалле 11BSMHOV. Капли образуются в плёнках несколько выше температуры перехода $\text{SmC}^* - N^*$ в объёмном образце T_C . Капли могут сохраняться в плёнке при переходах утоньшения, что позволило провести исследования как ниже, так и выше температур утоньшения плёнок. На рис. 8.1 приведены фотографии капель в плёнке в области температур, при которых происходят переходы утоньшения. При нагреве плёнки и приближении к температуре утоньшения T_N диаметр капли увеличивается (рис. 8.1(a,b)), при переходе утоньшения скачкообразно уменьшается (рис. 8.1(c,d)). На рис. 8.2(a) показана зависимость относительного диаметра капель D/D_0 от температуры, где D_0 — диаметр капель при $T = T_N - 1.3^\circ\text{C}$. На рис. 8.2(b) приводятся данные по температурам послойного утоньшения плёнок от 21 до 15 слоёв. Увеличение диаметра капель при нагреве обратимо, при охлаждении размер капель уменьшается. При приближении к температуре утоньшения форма капель меняется особенно сильно, наклон кривых $D(T)$ существенно возрастает. Данные в температурном интервале от 111.0°C до 111.75°C получены на одной и той же плёнке при её непрерывном нагреве. Толщина плёнки послойно уменьшается от $N = 18$ до $N = 15$. Диаметр капель увеличивается между переходами утоньшения и скачкообразно уменьшается при переходах утоньшения. Это скачкообразное уменьшение размера капель необратимо.

На рис. 8.3 приведён профиль капли в плёнке толщиной 16 слоёв при двух температурах, отличающихся на 0.18°C (111.52°C , заполненные символы; 111.7°C , полые символы). Форма капель определена из интерференционных полос в монохроматическом свете. При увеличении температуры капли становятся более плоскими, краевой угол уменьшается, так что объём капли остаётся практически постоянным. Форма капель может быть аппроксимирована двумя сферическими сегментами (кривые на рис. 8.3). В малом температурном интервале вблизи температур утоньшения радиус сферических сегментов капель изменяется от порядка 180 мкм до примерно 340 мкм (рис. 8.3). Вблизи температур утоньшения капли демонстрируют критическое поведение.

Форма капли определяется конкуренцией между поверхностным натяжением капли γ_b и плёнки γ_N [258]. Капля в смектической плёнке схематически изображена на рис. 8.4. На поверхности холестерической капли находятся смектические слои. Смектическое упорядочение проникает в каплю на глубину порядка поверхностной корреляци-

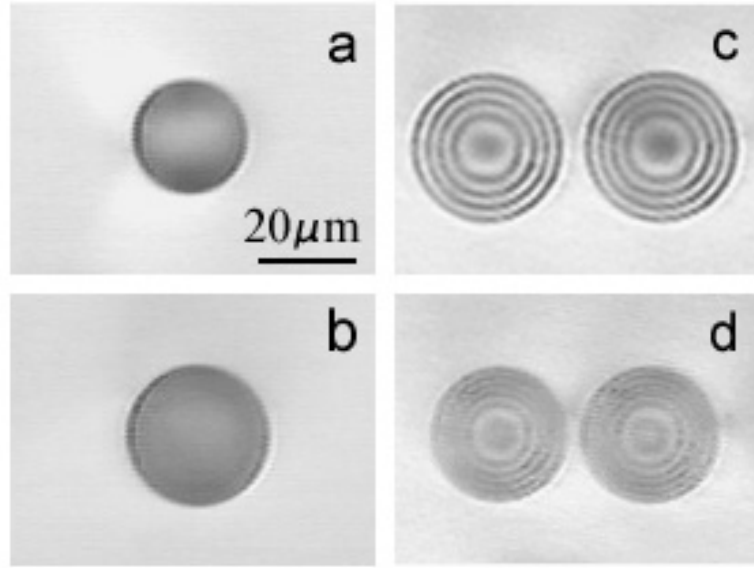


Рис. 8.1. Фотография капель в смектической плёнке 11BSMHOV. При нагреве диаметр капель увеличивается: капля в плёнке толщиной $N = 23$ молекулярных слоя (a,b) при $T = 109.4^\circ\text{C}$ (a) и $T = 109.9^\circ\text{C}$ (b). При переходе утоньшения диаметр капель уменьшается: капли (c) до перехода утоньшения ($N = 19$) и (d) после перехода утоньшения ($N = 18$), $T = 111^\circ\text{C}$. Тёмные и светлые кольца связаны с интерференцией света, отражённого от нижней и верхней поверхностей капли. $T_C \approx 108^\circ\text{C}$. Из работы [382].

онной длины ξ . Поверхностные слои вносят вклад в поверхностную энергию системы. Полная энергия $F = F_f + F_D$ состоит из поверхностной энергии плёнки $F_f = \tau_N S_M$ и капли $F_D = \tau_b S_D$, где $S_M = S_0 - \pi D^2/2$ и $S_D = \pi(D^2 + H^2)/2$ площадь плёнки и капли, D и H диаметр и толщина капли, S_0 общая площадь плёнки. Здесь пренебрегается небольшим изменением площади поверхности в области контакта плёнки и капли. Минимизация энергии F по отношению к D и H при условии постоянства объёма капли $V = \pi H(3D^2 + H^2)/24$ даёт [258]

$$(\tau_N - \tau_b)/\tau \approx -2(H/D)^2, \quad (8.1)$$

где $\tau = (\tau_N + \tau_b)/2$, величина τ слабо зависит от температуры, $|\tau_N - \tau_b| \ll \tau_b, \tau_N$.

Если объём капли при изменении температуры остаётся постоянным, зависимость $(\tau_N - \tau_b)/\tau$ от D имеет вид

$$(\tau_N - \tau_b)/\tau \approx -128V^2/(\pi^2 D^6). \quad (8.2)$$

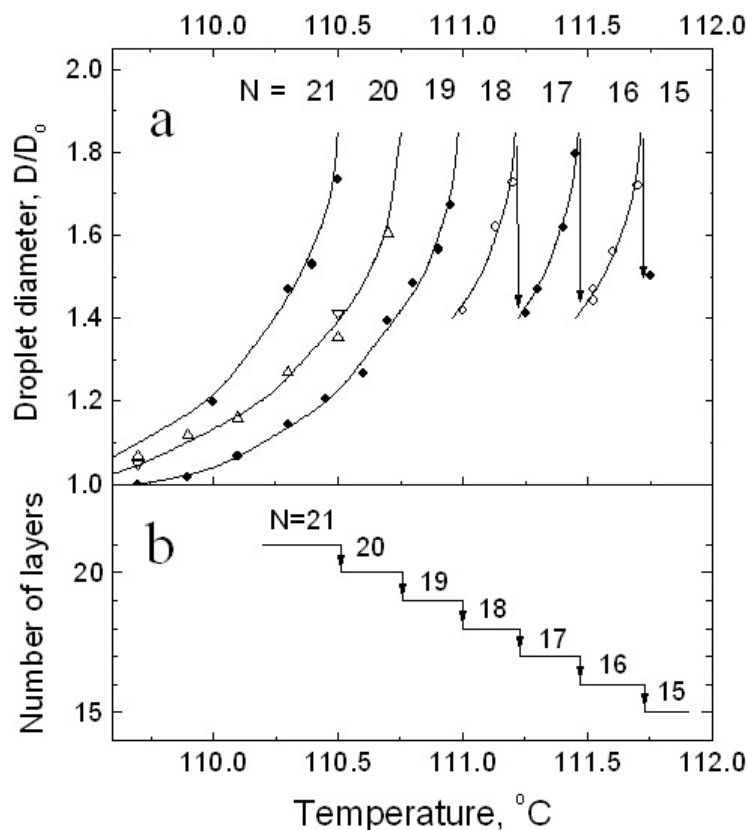


Рис. 8.2. Зависимость относительного диаметра капель D/D_0 от температуры в плёнках 11BSMHOВ (а). D_0 — диаметр капель при $T = T_N - 1.3^\circ\text{C}$, T_N — температуры переходов утоньшения. Диаметр капель увеличивается при нагревании и скачкообразно уменьшается при переходах утоньшения. Температурные интервалы существования плёнок различной толщины при нагреве (б). $T_C \approx 108^\circ\text{C}$. Из работы [383].

Выражение (8.1) можно переписать в виде

$$(\tau_N - \tau_b)/\tau \approx -\theta_m^2/2, \quad (8.3)$$

где θ_m — краевой угол на стыке капли и плёнки. Выражение (8.3) может быть получено непосредственно из условия Юнга для краевого угла. Разность поверхностной энергии плёнки и поверхностной энергии капли, которую можно считать объёмной структурой, $\tau_N - \tau_b$ можно интерпретировать как энергию взаимодействия поверхностей плёнки [384].

Зависимость $(\tau_N - \tau_b)/\tau$ от температуры, рассчитанная с использованием экспериментальных данных, приведена на рис. 8.5 для плёнок различных толщин. Вблизи температур переходов утоньшения данные получены с использованием выражения (8.1) и подгонки экспериментального профиля капли дугами окружности (рис. 8.3). Измере-

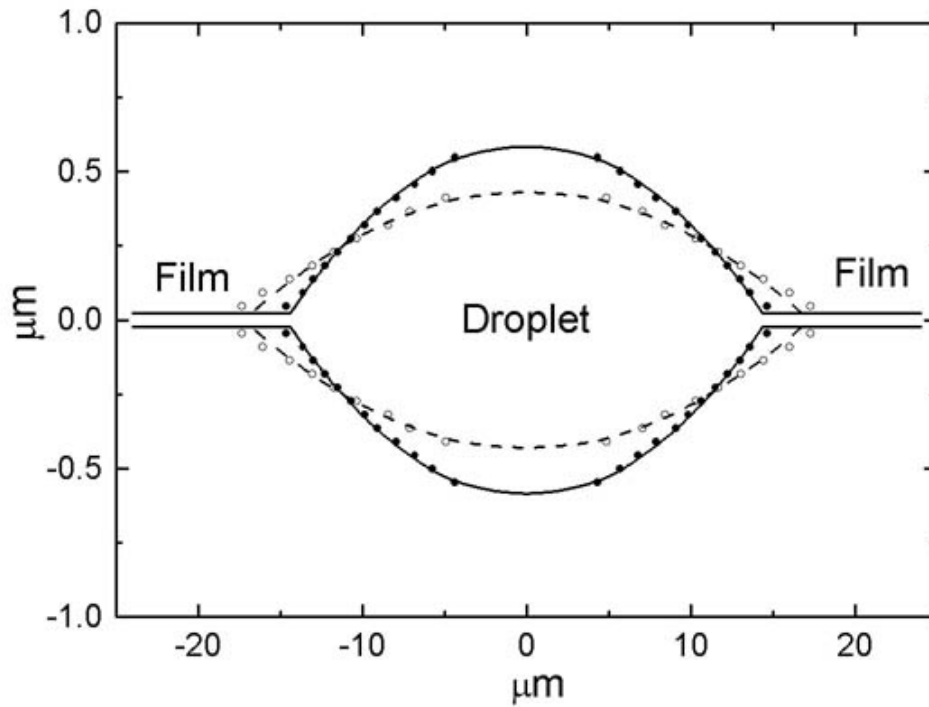


Рис. 8.3. Форма капель в плёнке 11BSMНОВ толщиной 16 молекулярных слоёв при различных температурах. Сплошные символы: $T = 111.52^\circ\text{C}$, полые символы: $T = 111.7^\circ\text{C}$. Сплошные кривые — сферические сегменты с $R = 182$ мкм, $H = 1.2$ мкм. Пунктирные линии — сферические сегменты с $R = 343$ мкм, $H = 0.87$ мкм. H — толщина капли, R — радиус сферического сегмента. $T_C \approx 108^\circ\text{C}$. Из работы [383].

ния профиля капли позволяют определить H/D и угол θ_m . При температурах вдали от переходов утоньшения наблюдать интерференционные кольца в плёнках не удавалось, что связано с существенным изменением формы капель. Данные в более широком интервале температур получены из (8.2) в предположении, что объём капель при изменении температуры остаётся постоянным. Обнаружено (рис. 8.5), что энергия взаимодействия $(\tau_N - \tau_b)/\tau$, нормированная на τ , уменьшается по абсолютной величине при приближении к температурам неустойчивости плёнок. При достижении $(\tau_N - \tau_b)/\tau$ величины около -10^{-3} происходит переход утоньшения. После утоньшения абсолютная величина взаимодействия поверхностей скачкообразно увеличивается, слоевая структура стабилизируется.

Типичное значение поверхностного натяжения в смектических плёнках составляет величину 25–60 дин/см [183, 385, 386]. Основной вклад в поверхностное натяжение связан с образованием конденсированной фазы. Вклад из-за образования периодической

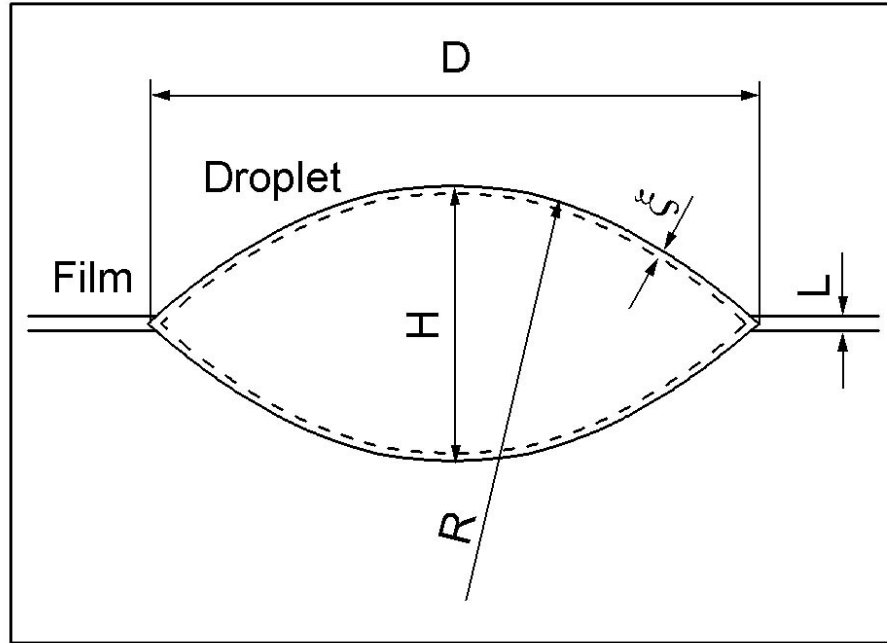


Рис. 8.4. Схематическое изображение смектической плёнки с каплей. L — толщина плёнки, R — радиус сферической поверхности, ξ — корреляционная длина смектического поверхностного упорядочения. Из работы [383].

смектической структуры мал. В обычных кристаллах плавление кристалла начинается с поверхности и «прекристаллические» плёнки не существуют. В смектических плёнках выше температуры объёмного фазового перехода смектическое упорядочение сохраняется в конечной области температур.

В энергию взаимодействия поверхностей плёнок дают вклад несколько взаимодействий. «Несмектическое» взаимодействие обычно связывается с Ван-дер-Ваальсовым притяжением между поверхностями $F_W = -A/12\pi L^2$ [387], где A — константа Гаммакера. Это взаимодействие, в отличие от наших экспериментальных данных (рис. 8.5), слабо зависит от температуры. Основной вклад в $\tau_N - \tau_b$ связан с перекрытием смектического упорядочения от двух поверхностей. Энергия взаимодействия отрицательна. При низкой температуре $|\tau_N - \tau_b|$ достигает максимума вблизи температуры объёмного фазового перехода [173]. При увеличении температуры и толщины плёнки притяжение между поверхностями уменьшается из-за уменьшения корреляционной длины.

Ранее у непосредственно измеряемых в эксперименте величин критического поведения вблизи температур утоньшения не наблюдалось. По температурной зависимости экспериментальных данных нельзя было судить, находится ли плёнка далеко или близко к температуре утоньшения. Как видно из рис. 8.5, абсолютная величина энергии

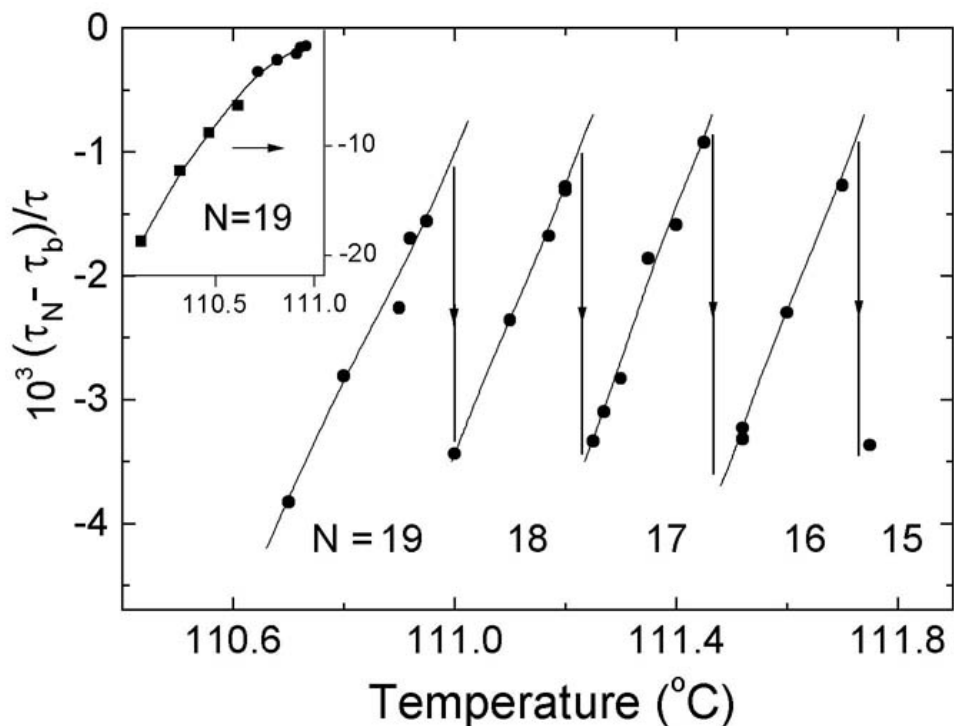


Рис. 8.5. Относительная энергия $(\tau_N - \tau_b)/\tau$ в зависимости от температуры для плёнок 11BSMHOV различных толщин. Стрелки указывают скачкообразное изменение $(\tau_N - \tau_b)/\tau$ при переходах утоньшения. Квадратами на вставке показаны данные для плёнки толщиной 19 слоёв в широком интервале величин $(\tau_N - \tau_b)/\tau$. $T_C \approx 108^\circ\text{C}$. Из работы [383].

взаимодействия $\tau_N - \tau_b$ при приближении к температуре перехода существенно уменьшается. Когда при нагреве энергия $\tau_N - \tau_b$ уменьшается до критической величины, происходит переход утоньшения. Эту энергию можно рассматривать как нижнюю границу взаимодействия поверхностей, обеспечивающего стабильность смектической плёнки. Результаты наших измерений согласуются с результатами измерений натяжения свободно подвешенных смектических плёнок, выполненных группой Хуанга [182].

При утоньшении участок плёнки с меньшей толщиной, как правило, зарождается на границе с мениском. Фронт, разделяющий две толщины, проходит через плёнку (рис. 8.6) и уменьшает число смектических слоёв.

В плёнках ряда жидких кристаллов, например, ZLI-3488, который представляет собой смесь жидкокристаллических веществ, наблюдается отличное поведение. Толстые плёнки ($L \sim 500$ нм) можно нагреть до высокой температуры (84°C), существенно превышающей температуру перехода $\text{SmA}-N^*$ (66°C). Такая квазисмектическая плёнка может существовать довольно продолжительное время (несколько десятков минут).

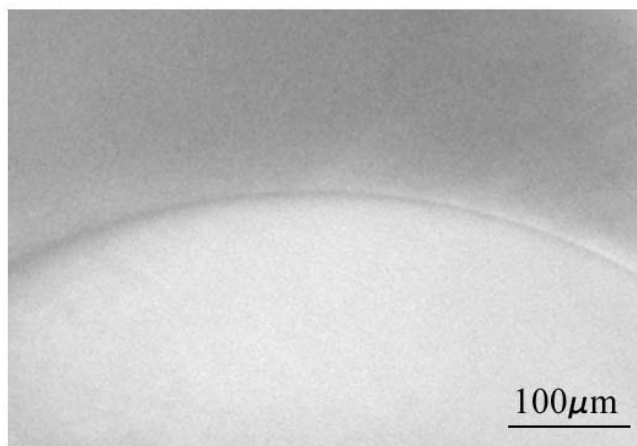


Рис. 8.6. Переход утоньшения в плёнке 11BSMHOV. Фронт перехода, движущийся снизу вверх, разделяет более толстую плёнку (верхняя часть фото) и более тонкую плёнку (нижняя часть фото). Участок плёнки с меньшей толщиной образовался у мениска плёнки при нагреве до температуры утоньшения. $N > 30$. $T_C \approx 108^\circ\text{C}$. Из работы [382].

При нагреве выше температуры объёмного фазового перехода в изотропную жидкость (85°C) происходит существенное утоньшение плёнки до толщины в несколько смектических слоёв. Следует отметить, что толщина квазисмектической плёнки, как правило, неоднородна. По-видимому, это связано с тем, что во внутренних слоях плёнки смектическое упорядочение очень слабое.

8.2. Послойное утолщение фоточувствительных свободно подвешенных плёнок при освещении

В предыдущем разделе описаны явления, сопровождающие переходы утоньшения смектических плёнок. Утоньшение плёнок происходит в результате потери стабильности слоевой структуры плёнок при нагреве. Нами обнаружен эффект послойного утолщения свободно подвешенных плёнок фоточувствительного жидкого кристалла при освещении. Явление утолщения обратное обсуждавшимся ранее переходам утоньшения плёнок. Исследованы плёнки, образованные фоточувствительными жидкими кристаллами $7\text{F}_2\text{A}$ и $12\text{F}_2\text{A}$, молекулы которых при освещении испытывают *транс-цис* конфигурационный переход [247]. В основном состоянии (*транс*-конфигурация) молекулы имеют палочкообразную форму и образуют смектическую фазу. В *цис*-конфигурации форма молекул становится изогнутой, что не способствует образованию жидкокристаллических фаз. В объёмном образце при освещении температура перехода из смектической фазы в фазу без слоевого упорядочения смещается в область более низких температур [388].

Обнаружено, что при освещении свободно подвешенной плёнки светом с интенсивностью выше некоторой величины в освещённой области зарождается участок большей толщины (остров). Процесс зарождения и роста островов показан на рис. 8.7. Образующийся остров толще плёнки на целое число слоёв ΔN . При постоянном освещении размер острова увеличивается, пока он не заполняет всю освещённую область (рис. 8.7(с)). Образование участков большей толщины наблюдалось при температурах в диапазоне от 12°C до 2°C ниже фазового перехода из смектической в холестерическую фазу в объёмном образце. При уменьшении интенсивности освещения рост островов прекращается. Образовавшиеся острова после прекращения освещения существуют в плёнке в течение как минимум нескольких часов. Образование островов большей толщины наблюдалось на плёнках толщиной $N < 200$. Существует порог освещённости, ниже которого утолщение не наблюдалось. Существование порога можно объяснить двумя причинами. Во-первых, это релаксация *цис*-изомера в *транс*-форму в освещённой области. Второй причиной может быть уход *цис*-изомера за пределы освещённой области и приток *транс*-изомера из неосвещённой области.

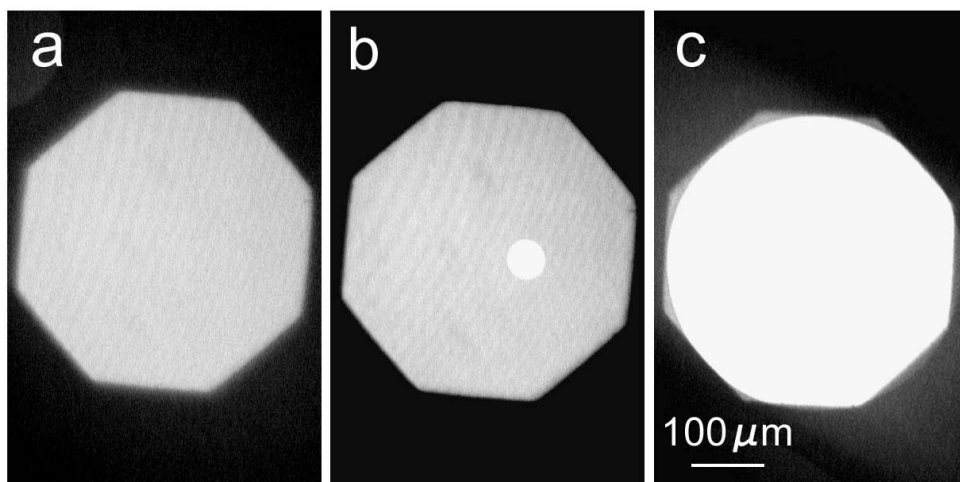


Рис. 8.7. Образование участков большей толщины при освещении фоточувствительной плёнки $7F_2A$ ($T = 76^\circ C$). Плёнка однородной толщины до освещения (а). Через 12 с после начала освещения появляется участок большей толщины (b). Через 29 с участок большей толщины заполняет освещённую область (с). Из работы [389].

Вместо образования островов с фиксированным ΔN (рис. 8.7) может происходить послойное утолщение плёнки (рис. 8.8). Фотографии (рис. 8.8(a–f)) иллюстрируют зарождение и увеличение в размерах островов толщиной 1 молекулярный слой. Типичное время освещения t_0 , необходимое для начала образования островов элементарной тол-

щины, было от 0.5 с до 50 с. При зарождении каждого последующего острова его начальный размер составляет около 1 мкм. Этот размер существенно меньше, чем критический радиус дислокационных петель при утоньшении (≈ 50 мкм вдали от точки неустойчивости) [151, 384]. Зарождение новых островов начинается в середине образовавшихся ранее островов единичной толщины. Динамика утолщения и утоньшения существенно отличается, что отражает отличие сил, стоящих за этими процессами. Динамика утоньшения определяется свойствами плёнки, при утолщении есть зависимость от условий освещения.

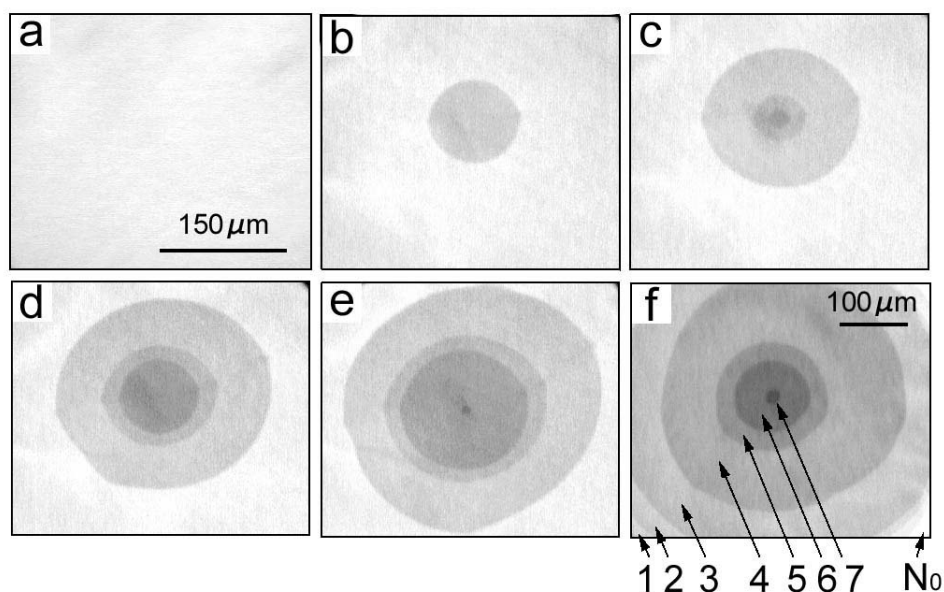


Рис. 8.8. Послойное утолщение плёнки $12F_2A$. Первоначально толщина плёнки $N_0 \approx 82$ слоя (a). (b-f) Первый участок толщиной в один слой образуется через 16.6 с после начала освещения. Новые слои в освещённой области образуются через 1, 2, 3, 3.5 и 7 с. Последовательность появления участков различной толщины показана цифрами. $T = 96^\circ C$. Из работы [389].

Ранее утолщение свободно подвешенных плёнок наблюдалось только при освещении скользящим рентгеновским пучком большой интенсивности [390], при этом утолщение связывалось с нагревом плёнки. Утолщение при других условиях не наблюдалось. Утолщение при освещении неожиданно, поскольку температурная область стабильности плёнок уменьшается с увеличением толщины, т. е. в рамках существовавших представлений утолщение без изменения состояния плёнки должно способствовать потере ее стабильности.

Предложена модель, позволяющая объяснить стабилизацию смектической структуры при утолщении. Для фоточувствительного вещества в системе есть дополнитель-

ный термодинамический параметр — концентрация *цис*-изомера β . При увеличении в освещенной области концентрации *цис*-изомера плёнка приближается к точке неустойчивости. При этом возможны два пути достижения стабилизации ее слоевой структуры. Первый состоит в утоньшении плёнки. Второй путь состоит в том, что вещество из неосвещённой области плёнки приходит в освещенную область. При этом плёнка становится толще, а концентрация *цис*-изомера уменьшается за счёт пришедшего вещества, находящегося в основной *транс*-форме. При продолжении освещения концентрация *цис*-изомера в плёнке снова увеличивается и при достижении критической концентрации снова может произойти утолщение. Оба процесса уводят плёнку от точки неустойчивости.

На рисунке 8.9 схематически показана фазовая диаграмма фоточувствительных плёнок в координатах концентрация *цис*-изомера β — температура. Линия LM разделяет область существования SmC^* фазы в объёмном образце от высокотемпературной холестерической фазы. При увеличении концентрации *цис*-изомера при освещении температура плавления SmC^* фазы уменьшается от T_{b0} для *транс*-изомера до T_{b1} для *цис*-изомера. Тонкие линии при более высоких температурах соответствуют плёнкам SmC^* толщиной $N + 1$, N и $N - 1$ слоёв. При уменьшении толщины плёнки линии сдвигаются в область более высоких температур. Принципиальное отличие этих линий и линии LM состоит в том, что объёмный образец существует с обеих сторон от линии LM (в SmC^* фазе слева от линии и в холестерической фазе справа), в то время как плёнка толщиной N слоёв существует только с левой стороны от соответствующей ей линии.

С помощью фазовой диаграммы $\beta - T$ можно качественно оценить, будет ли выгоднее утоньшение или утолщение плёнки, т. е. какой из двух процессов уводит плёнку дальше от точки неустойчивости. Для плёнок изучавшихся толщин разность температур утоньшения плёнок $\Delta T_N = T_{N-1} - T_N \approx T_N - T_{N+1}$ составляет примерно 0.01°C [173]. Разность критических концентраций β в точках неустойчивости для плёнок толщиной N и $N + 1$ слоёв (точки *e* и *d*) обозначим $\Delta\beta_N = \beta_N - \beta_{N+1}$. Для линейной зависимости температуры неустойчивости от β (рис. 8.9) $\Delta\beta_N/\beta_N = \Delta T_N/(T_N - T_0)$. Изменение концентрации *цис*-изомера при утолщении на 1 слой за счёт вещества, пришедшего из неосвещённой области $\delta\beta_N = \beta_N/(N + 1)$. Для того, чтобы утолщение плёнки приводило к стабильному энергетически выгодному состоянию, сдвиг от точки неустойчивости из-за $\delta\beta_N$ должен превышать $\Delta\beta_N$. При $T_N - T_0 \approx 10^\circ\text{C}$, $N \approx 80$, $\Delta T_N \approx 0.01^\circ\text{C}$ разница концентраций между соседними точками неустойчивости $\Delta\beta_N \approx 10^{-3}\beta_N$, $\delta\beta_N \approx 10^{-2}\beta_N$.

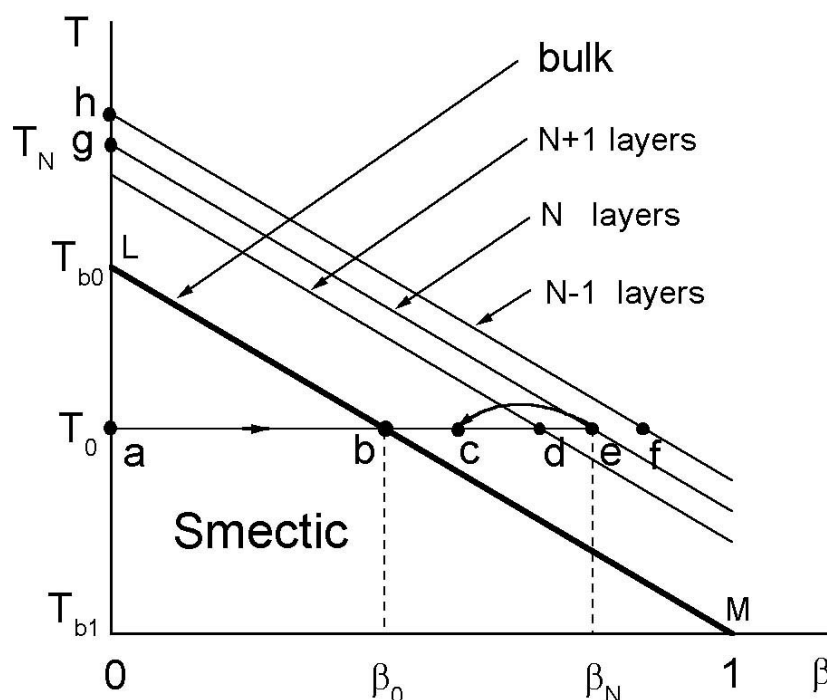


Рис. 8.9. Схематическая фазовая диаграмма $\beta - T$. Линия LM соответствует фазовому переходу в объемном образце. Для *транс*-изомера температура плавления T_{b0} , для *цис*-изомера T_{b1} . Состояние b: точка плавления объемного образца при $T = T_0$ при освещении ($\beta = \beta_0$). Тонкие линии соответствуют пределу неустойчивости пленок толщиной $N-1$, N и $N+1$ слоев. Состояние e: предел стабильности пленки толщиной N слоев при температуре T_0 ($\beta = \beta_N$). Переход из состояния e в состояние c: вещество из неосвещенной области приходит в освещенную область, уменьшая β . Из работы [389].

Следовательно, увеличение числа слоёв может приводить к большему сдвигу состояния плёнки от точки неустойчивости по отношению к утоньшению.

Таким образом, вблизи температур структурной неустойчивости плёнок можно наблюдать целый ряд необычных явлений, приводящих к диаметрально противоположному поведению плёнок: их утоньшению и утолщению.

Основные результаты, изложенные в данной главе, заключаются в следующем:

1. Обнаружены эффекты, связанные с устойчивостью слоевого упорядочения свободно подвешенных плёнок. При приближении к температуре утоньшения диаметр холестерических капель в плёнках увеличивается, что связывается с изменением поверхностного натяжения при приближении к температуре утоньшения плёнки. Абсолютная величина энергии взаимодействия поверхностей плёнки уменьшается при приближении к температуре утоньшения. Скачкообразное из-

менение энергии при утоньшении приводит к стабилизации слоевой структуры.

2. Обнаружен эффект утолщения свободно подвешенных плёнок фоточувствительного жидкого кристалла при освещении, обратный известному и широко исследуемому эффекту утоньшения. При освещении в плёнке образуются смектические острова большей толщины. Утолщение может происходить послойно с изменением толщины плёнки на один смектический слой. Предложено объяснение наблюдавшегося явления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию самоорганизации частиц в смектических жидких кристаллах, структур, образующихся в тонких смектических плёнках, теоретическому описанию многослойного упорядочения в полярных жидких кристаллах, фазовым переходам в свободно подвешенных плёнках и их стабильности.

Для выполнения ряда экспериментов была проведена существенная методическая работа. Расширены возможности проведения исследований на сверхтонких плёнках во внешнем поле. В результате выполнения работы был получен ряд принципиально новых результатов. Предсказано существование новых полярных смектических структур. Результаты исследований опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах.

Основные результаты диссертационного исследования заключаются в следующем:

1. Исследована самоорганизация частиц (топологических диполей) в полярных свободно подвешенных смектических плёнках с топологическим дефектом на границе частиц. В полярных плёнках топологический дефект может располагаться как в плёнке рядом с частицей, так и на границе частиц. Обнаружено, что топологический дефект может находиться на различных расстояниях от частицы и перемещаться из плёнки на границу частицы, что приводит к изменению равновесных межчастичных расстояний в образованных частицами структурах. Дано объяснение обнаруженному эффекту.
2. В смектических плёнках получены новые, не наблюдавшиеся ранее структуры из частиц, в том числе двумерные структуры с гексагональным и квадратным упорядочением. Получены димеры из частиц с противоположно направленными топологическими дипольными моментами.
3. Обнаружено, что хиральность приводит к кардинальному изменению межчастичных взаимодействий в свободно подвешенных смектических пленках. Впервые исследования самоорганизации проведены в пленках, образованных рацемической смесью оптических изомеров и хиральными изомерами, что позволило обнаружить эффекты, связанные с хиральностью. На смесях хиральных изомеров показано, что при одних и тех же граничных условиях на поверхности частиц в нехиральных пленках образуются частицы с квадрупольным взаимодействием, в хиральных пленках — частицы дипольного типа. Дано объяснение наблюдаемому эффекту, связанное с наличием линейной упругости поля молекулярного упорядочения в плёнках с нарушением зеркальной симметрии.
4. В полярных смектических плёнках получены частицы с различным вкладом диполь-

ного и квадрупольного взаимодействия в общее взаимодействие частиц. Обнаружен распад топологических дефектов на границе частиц (на два, четыре дефекта). При различных положениях дефектов на границе частиц впервые осуществлено изменение межчастичных расстояний в самоорганизующихся цепочках из частиц более чем в три раза.

5. В смектических плёнках при изменении температуры реализовано изменение направления топологического дипольного момента частиц на противоположное. Обнаруженный эффект позволил трансформировать межчастичное взаимодействие, в частности, притяжение между частицами изменять на отталкивание.

6. С использованием модели Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка проведён расчёт полярных смектических структур. Пространственное изменение фазы и модуля параметра порядка может приводить к образованию многообразия полярных структур. В расчётах получены последовательности структур при изменении температуры, соответствующие экспериментально наблюдаемым. С использованием модели Ландау фазовых переходов показана возможность существования антисегнетоэлектрика с шестислойной периодичностью. Шестислойная структура была обнаружена американской группой в Брукхевенской национальной лаборатории.

7. Рассчитана раскрутка спирали антисегнетоэлектрического жидкого кристалла во внешнем электрическом поле. Показано, что зависимости периода структуры от поля и критического поля раскрутки спирали от материальных параметров кардинальным образом отличаются от известных ранее зависимостей в сегнетоэлектрике. Рассчитана структура солитона в антисегнетоэлектрике, его эволюция при изменении поля.

8. Рассчитана трансформация во внешнем поле короткошаговой спирали SmC_α^* с сегнетоэлектрическим типом упорядочения, образованной в результате фрустрационного межслоевого взаимодействия. Переход в плоскую структуру может кардинальным образом отличаться от рассматривавшегося ранее механизма раскрутки спирали, образованной хиральным взаимодействием. Происходит переход в модулированную структуру, период которой при изменении поля остаётся конечным. Плоская структура образуется посредством уменьшения амплитуды модуляции.

9. Впервые в свободно подвешенных смектических плёнках в магнитном поле наблюдались как 2π -, так и π -стенки, определена структура π -стенок в магнитном поле. Структура стенок существенно зависит от их ориентации относительно направления поля. Впервые наблюдался распад 2π -стенки на две π -стенки при изменении ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки. Определены анизотропия двумерной ори-

ентационной упругости поля молекулярного упорядочения и ориентационные упругие константы в сверхтонких неполярных смектических плёнках. Изучена зависимость анизотропии ориентационной упругости смектического C^* жидкого кристалла от поляризации.

10. Обнаружены и изучены переходы, индуцированные поверхностью и ограниченным размером образцов с образованием структур, не наблюдающихся в объёмных образцах. В тонких плёнках, обладающих низкотемпературной антисегнетоэлектрической фазой, при высокой температуре вместо короткошаговой спиральной структуры образуется ряд планарных структур. Изучены переходы в сверхтонких плёнках вещества, обладающего промежуточной сегнетиэлектрической фазой.

11. Исследовано влияние поверхности на кристаллизацию в тонких свободно подвешенных плёнках смектического C жидкого кристалла. В поверхностных слоях плёнок может происходить двустадийная кристаллизация, при которой поверхность индуцирует переход в промежуточную структуру, отсутствующую в объёмном образце.

12. Обнаружены эффекты, связанные с устойчивостью слоевого упорядочения свободно подвешенных плёнок. Обнаружено утолщение плёнок фоточувствительного жидкого кристалла при освещении, обратное известному и широко исследуемому эффекту утоньшения плёнок. Предложено объяснение наблюдаемого явления. Определена энергия взаимодействия поверхностей плёнки в области переходов утоньшения. Скачкообразное изменение энергии при утоньшении приводит к стабилизации слоевой структуры. Обнаружена периодическая модуляция высоты переходного слоя (мениска) между полярной свободно подвешенной смектической плёнкой и объёмным материалом.

Перспективы развития исследований в данном направлении включают в себя проведение дальнейших оптических и рентгеновских экспериментов в многослойных полярных смектических фазах. Комбинирование оптических и рентгеновских методик с использованием результатов, полученных в диссертационной работе, позволит уточнить структуру известных фаз, обнаружить новые структуры. Перспективным направлением является исследование влияния поляризации и хиральности среды на процессы самоорганизации в жидких кристаллах. Самоорганизация частиц в смектических пленках с сегнетиэлектрическим и антисегнетоэлектрическим типом упорядочения. Разработка методов получения трехмерных структур из частиц в анизотропных жидкокристаллических средах. Использование процессов самоорганизации в жидких кристаллах для получения структур с заданными физическими свойствами. Получение и исследование

нового типа структур в тонких плёнках веществ, обладающих полярными фазами с многослойной периодичностью.

Автор выражает благодарность своим соавторам, коллегам, химикам, синтезировавшим вещества, на которых проводились исследования, участникам семинаров, на которых докладывались работы, дирекции и сотрудникам ИФТТ РАН за помощь в работе, поддержку, обсуждение результатов.

Список литературы

1. Де Жен П. Ж. Физика жидких кристаллов. / Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. Meyer R.B., Liebert L., Strzelecki L., and Keller P. Ferroelectric liquid crystals. // J. Phys. (France) 1975. V. 36. No. 3. P. L69-L71.
3. Fukuda A., Takanishi Y., Isozaki T., Ishikawa K., and Takezoe H. Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals. // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. No. 7. P. 997-1016.
4. Pieranski P., Bieliard L., Tournelles J.-Ph., Leoncini X., Furtlehner C., Dumovlin H., Rion E., Jouvin B., Fenerol J.-P., Palaric Ph., Heuving J., Cartier B., and Kraus I. Physics of smectic membranes. // Physica A 1993. V. 194. No. 1-4. P. 364-389.
5. De Jeu W. H., Ostrovskii B. L., and Shalaginov A. N. Structure and fluctuations of smectic membranes. // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. No. 1. P. 181-235.
6. Poulin P., Stark H., Lubensky T. C., and Weitz D. A. Novel colloidal interactions in anisotropic fluids. // Science 1997. V. 275. No. 5307. P. 1770-1773.
7. Takezoe H., Gorecka E., and Čepič M. Antiferroelectric liquid crystals: Interplay of simplicity and complexity. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. No. 1. P. 897-937.
8. Mach P., Pindak R., Levelut A.-M., Barois P., Nguyen H. T., Nguyen H. T., Huang C. C., and Furenid L. Structural Characterization of Various Chiral Smectic-C Phases by Resonant X-ray Scattering. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81, No. 5. P. 1015-1018.
9. Mach P., Pindak R., Levelut A.-M., Barois P., Nguyen H. T., Baltes H., Hird M., Toyne K., Seed A., Goodby J. W., Huang C. C., and Furenid L. Structures of chiral smectic-*C* mesophases revealed by polarization-analyzed resonant x-ray scattering. // Phys. Rev. E 1999. V. 60. No. 6. P. 6793-6802.
10. Friedel G. Les Etats Mésomorphes de la Matière. // Ann. Phys. (Paris) 1922. V. 18. P. 273-474.
11. Ramaswamy R., Nityananda R., Raghunathan V.A., and Prost J. Power-Law Forces between Particles in a Nematic. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 288. No. 1. P. 175-180. Poulin P., Raghunathan V.A., Richetti P., and Roux D. On the dispersion of latex-particles in a nematic solution. 1. Experimental-evidence and a simple-model. J. Phys. France II 1994. V. 4. No. 9. P. 1557-1569.
12. Raghunathan V.A., Richetti P., Roux D., Nallet F., and Sood A.K. Colloidal dispersion in a liquid crystalline medium. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 288. No. 1. P. 181-187.

13. Poulin P. and Weitz D.A. Inverted and multiple nematic emulsions. // Phys. Rev. E 1998. V. 57. No. 1. P. 626-637.
14. Lubensky T.C., Pettey D., Currier N., and Stark H. Topological defects and interactions in nematic emulsions. // Phys. Rev. E 1998. V. 57. No. 1. P. 610-625.
15. Pettey D., Lubensky T. C., and Link D. Topological inclusions in 2D smectic C films. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. No. 5. P. 579-587.
16. Brochard F. and de Gennes P.-G. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. // J. Physique 1970. V. 31. No. 7. P. 691-708.
17. Cladis P.E., Kleman M., and Pieranski P. Sur une Nouvelle Methode de Decoration de MBBA. // CRAS (Paris) 1971. B273. P. 275-277.
18. Meyer R.B. Point Disclinations at a Nematic-Isotropic Liquid Interface. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1972. V. 16. No. 4. P. 355-369.
19. Frank F.C. I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. // Discussions Faraday Soc. 1958. V. 25. P. 19-28.
20. Andrienko D., Germano G., and Allen M.P. Computer simulation of topological defects around a colloidal particle or droplet dispersed in a nematic host. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 4. P. 041701-1-041701-7.
21. Rapini A., Papoular M. Distorsion d'une lamelle nematique sous champ magnetique: conditions d'ancrage aux parois. // J. Phys. (Paris) Lett. 1969. V. 30. P. C4-54-C4-56.
22. Terentjev E.M. Disclination loops, standing alone and around solid particles, in nematic liquid crystals. // Phys. Rev. E 1995. V. 51. No. 2. P. 1330-1337.
23. Kuksenok O.V., Ruhwandl R.W., Shiyankovskii S.V., and Terentjev E.M. Director structure around a colloid particle suspended in a nematic liquid crystal. // Phys. Rev. E 1996. V. 54. No. 5. P. 5198-5203.
24. Ruhwandl R.W. and Terentjev E.M. Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal. // Phys. Rev. E 1997. V. 55. No. 3. P. 2958-2961.
25. Ruhwandl R.W. and Terentjev E.M. Monte Carlo simulation of topological defects in the nematic liquid crystal matrix around a spherical colloid particle. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. No. 5. P. 5561-5565.

26. Andrienko D., Allen M.P., Skacej G., and Žumer S. Defect structures and torque on an elongated colloidal particle immersed in a liquid crystal host. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 4. P. 041702-1–041702-7.
27. Fukuda J., Stark H., Yoneya M., and Yokoyama H. Interaction between two spherical particles in a nematic liquid crystal. // Phys. Rev. E 2004. V. 69. No. 4. P. 041706-1–041706-10.
28. Poulin P., Cabuil V., and Weitz D.A. Direct Measurement of Colloidal Forces in an Anisotropic Solvent. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. No. 24. P. 4862-4865.
29. Fukuda J. and Yokoyama H. Separation-Independent Attractive Force between Like Particles Mediated by Nematic-Liquid-Crystal Distortions. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. No. 14. P. 148301-1–148301-4.
30. Lev B.I., Chernyshuk S.B., Tomchuk P.M., and Yokoyama H. Weak boundary anchoring, twisted nematic effect, and homeotropic to twisted-planar transition. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 3. P. 031709-1–031709-11.
31. Kotar J., Vilfan M., Osterman N., Babič D., Čopič M., and Poberaj I. Interparticle Potential and Drag Coefficient in Nematic Colloids. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. No. 20. P. 207801-1–207801-4.
32. Vilfan M., Osterman N., Čopič M., Ravnik M., Žumer S., Kotar J., Babič D., and Poberaj I. Confinement Effect on Interparticle Potential in Nematic Colloids. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. No. 23. P. 237801-1–237801-4.
33. Fukuda J.-I. and Žumer S. Confinement effect on the interaction between colloidal particles in a nematic liquid crystal: An analytical study. // Phys. Rev. E 2009. V. 79. No. 4. P. 041703-1–041703-7.
34. Chernyshuk S.B. and Lev B.I. Theory of elastic interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals near one wall and in the nematic cell. // Phys. Rev. E 2011. V. 84. No. 1. P. 011707-1–011707-16.
35. Pergamenschchik V.M. and Uzunova V.A. Colloid-wall interaction in a nematic liquid crystal: The mirror-image method of colloidal nematostatics. // Phys. Rev. E 2009. V. 79. No. 2. P. 021704-1–021704-9.
36. Noel C.M., Bossis G., Chaze A.-M., Giulieri F., and Lacis S. Measurement of Elastic Forces between Iron Colloidal Particles in a Nematic Liquid Crystal. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. No. 21. P. 217801-1–217801-4.

37. Takahashi K., Ichikawa M., and Kimura Y. Direct measurement of force between colloidal particles in a nematic liquid crystal. // J. Phys.: Cond. Mat. 2008. V. 20. No. 7. P. 075106-1–075106-5.
38. Nazarenko V.G., Nych A.B., and Lev B.I. Crystal Structure in Nematic Emulsion. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. No. 7. P. 075504-1–075504-4.
39. Лев Б., Ныч А., Огныста У., Резников Д., Чернышук С., Назаренко В. Нематическая эмульсия в магнитном поле. // Письма в ЖЭТФ 2002. Т. 75. № 7. С. 393-396.
40. Smalykh I.I., Chernyshuk S., Lev B.I., Nych A.B., Ognysta U., Nazarenko V.G., and Lavrentovich O.D. Ordered Droplet Structures at the Liquid Crystal Surface and Elastic-Capillary Colloidal Interactions. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 11. P. 117801-1–117801-4.
41. Nych A.B., Ognysta U.M., Pergamenschchik V.M., Lev B.I., Nazarenko V.G., Mušević I., Škarabot M., and Lavrentovich O.D. Coexistence of Two Colloidal Crystals at the Nematic-Liquid-Crystal–Air Interface. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. No. 5. P. 057801-1–057801-4.
42. Gharbi M.A., Nobili M., In M., Prevot G., Galatola P., Fournier J.-B., and Blanc C. Behavior of colloidal particles at a nematic liquid crystal interface. // Soft Matter 2011. V. 7. No. 4. P. 1467-1471.
43. Fukuda J.I., Lev B.I., Aoki K.M., and Yokoyama H. Interaction of particles in a deformed nematic liquid crystal. // Phys. Rev. E 2002. V. 66. No. 5. P. 051711-1–051711-13.
44. Škarabot M., Ravnik M., Žumer S., Tkalec U., Poberaj I., Babič D., and Mušević I. Hierarchical self-assembly of nematic colloidal superstructures. // Phys. Rev. E 2008. V. 77. No. 6. P. 061706-1–061706-4.
45. Mušević I., Škarabot M., Tkalec U., Ravnik M., and Žumer S. Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects. // Science 2006. V. 313. No. 5789. P. 954-958.
46. Mušević I. and Škarabot M. Self-assembly of nematic colloids. // Soft Matter 2008. V. 4. No. 2. P. 195-199.
47. Ognysta U., Nych A., Nazarenko V., Mušević I., Škarabot M., Ravnik M., Žumer S., Poberaj I., and Babič D. 2D Interactions and Binary Crystals of Dipolar and

- Quadrupolar Nematic Colloids. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. No. 21. P. 217803-1–217803-4.
48. Mondain-Monval O., Dedieu J.C., Gulik-Krzywicki T., and Poulin P. Weak surface energy in nematic dispersions: Saturn ring defects and quadrupolar interactions // *Eur. Phys. J. B* 1999. V. 12. No. 2. P. 167-170.
 49. Loudet J.-C. and Poulin P. Application of an Electric Field to Colloidal Particles Suspended in a Liquid-Crystal Solvent. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. No. 16. P. 165503-1–165503-4.
 50. Loudet J.-C., Mondain-Monval O., and Poulin P. Line defect dynamics around a colloidal particle. // *Eur. Phys. J. E* 2002. V. 7. No. 3. P. 205-208.
 51. Fukuda J. and Yokoyama H. Stability of the director profile of a nematic liquid crystal around a spherical particle under an external field. // *Eur. Phys. J. E* 2006. V. 21. No. 4. P. 341-347.
 52. Fukuda J. Liquid Crystal Colloids: A Novel Composite Material Based on Liquid Crystals. // *J. Phys. Soc. Japan* 2009. V. 78. No. 4. P. 041003-1–041003-9.
 53. Stark H. Geometric view on colloidal interactions above the nematic-isotropic phase transition. // *Phys. Rev. E* 2002. V. 66. No. 4. P. 041705-1–041705-4.
 54. Khullar S., Zhou C., and Feng J.J. Dynamic Evolution of Topological Defects around Drops and Bubbles Rising in a Nematic Liquid Crystal. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. No. 23. P. 237802-1–237802-4.
 55. Völtz C., Maeda Y., Tabe Y., and Yokoyama H. Director-Configurational Transitions around Microbubbles of Hydrostatically Regulated Size in Liquid Crystals. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. No. 22. P. 227801-1–227801-4.
 56. Tagashira K., Asakura K., Nakazawa G., Yoshida H., and Ozaki M. Increase in interparticle distance of colloidal dipolar chain in nematic liquid crystal by trapping it on splay-bend wall. // *AIP Advances* 2012. V. 2. No. 4. P. 042156-1–042156-7.
 57. Tagashira K., Asakura K., Yoshida H., and Ozaki M. Directed Transformation from Quadrupolar to Dipolar Nematic Colloids by an In-Plane Electric Field. // *Appl. Phys. Express* 2013. V. 6. No. 2. P. 021702-1–021702-3.
 58. Humar M., Škarabot M., Ravnik M., Žumer S., Poberaj I., Babič D., and Muševič I. Electrically tunable diffraction of light from 2D nematic colloidal crystals. // *Eur. Phys. J. E* 2008. V. 27. No. 1. P. 73-79.

59. Lishchuk S.V. and Care C.M. Shape of an isotropic droplet in a nematic liquid crystal: The role of surfactant. // Phys. Rev. E 2004. V. 70. No. 1. P. 011702-1–011702-6.
60. Care C.M., Halliday I., Good K., and Lishchuk S.V., Generalized lattice Boltzmann algorithm for the flow of a nematic liquid crystal with variable order parameter. // Phys. Rev. E 2003. V. 67. No. 6. P. 061703-1–061703-10.
61. Cluzeau P., Poulin P., Joly G., and Nguyen H.T. Interactions between colloidal inclusions in two-dimensional smectic- C^* films // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 3. P. 031702-1–031702-4.
62. Cluzeau P., Dolganov V., Poulin P., Joly G., and Nguyen H.T. Droplets Nucleation in Smectic- C^* Free-Standing Films. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 364. No. 1. P. 381-393.
63. Cluzeau P., Bonnand V., Joly G., Dolganov V., and Nguyen H.T. Self-organization of N^* inclusions in SmC^* free-standing films. // Eur. Phys. J. E 2003. V. 10. No. 3. P. 231-240.
64. Najjar R. and Galerne Y. Two-Dimensional Liquid Crystal Dispersions in Free Standing Films of Tilted Smectics. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 367. No. 1. P. 475-485.
65. Cluzeau P., Joly G., Nguyen H. T., and Dolganov V. K. Two-Dimensional Ordering of Inclusions in Smectic C Phase. // Письма в ЖЭТФ 2002. V. 75. № 9. P. 573-577.
66. Cluzeau P., Joly G., Nguyen H. T., and Dolganov V. K. Formation of two-dimensional crystal-like structures from inclusions in smectic C films. // Письма в ЖЭТФ 2002. V. 76. № 6. P. 411-414.
67. Tasinkevych M., Silvestre N. M., Patricio P., and Telo da Gama M. M. Colloidal interactions in two-dimensional nematics. // Eur. Phys. J. E 2002. V. 9. No. 4. P. 341-347.
68. Patrício P., Tasinkevych M., and Telo da Gama M.M. Colloidal dipolar interactions in 2D smectic C films. // Eur. Phys. J. E 2002. V. 7. No. 1. P. 117-120.
69. Fukuda J. and Yokoyama H. Director configuration and dynamics of a nematic liquid crystal around a two-dimensional spherical particle: Numerical analysis using adaptive grids. // Eur. Phys. J. E 2001. V. 4. No. 3. P. 389-396.
70. Chandani A.D.L., Gorecka E., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A. Antiferroelectric Chiral Smectic Phases Responsible for the Tristable Switching in MHPOBC. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 1989 V. 28. No. 7. P. L1265-L1268.

71. Galerne Y. and Liebert L. Smectic-*O* Films. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. No. 8. P. 906-909.
72. Bahr Ch. and Fliegner D. Ferroelectric-Antiferroelectric Phase Transition in a Two-Molecular-layer Free-Standing Liquid-Crystal Film. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. No. 12. P. 1842-1845.
73. Bahr Ch. and Fliegner D. Free-standing films of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals. // Ferroelectrics 1993. V. 147. No. 1. P. 1-11.
74. Link D. R., MacLennan J. E., and Clark N. A. Simultaneous Observation of Electric Field Coupling to Longitudinal and Transverse Ferroelectricity in a Chiral Liquid Crystal. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 11. P. 2237-2240.
75. Laux V., Isaert N., Nguyen H.T., Cluzeau P., and Destrade C. Helicity of SC_{α}^{*} phase. // Ferroelectrics 1996. V. 179. No. 1. P. 25-31.
76. Laux V., Isaert N., Joly G., and Nguyen H.T. Helicity of the SmC_{α}^{*} phase and its variations in a thiobenzoate series. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. No. 3. P. 361-373.
77. Laux V., Isaert N., Faye V., and Nguyen H.T. Evidence for three typical behaviours of the helicity in the SmC_{α}^{*} phase from recent benzoate ester series. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. No. 1. P. 81-88.
78. Bahr Ch., Flienger D., Booth C. J., and Goodby J. W. Experimental indication of a devil's staircase structure in a smectic liquid crystal. // Phys. Rev. E 1995. V. 51. No. 5. P. R3823-R3826.
79. Schlauf D., Bahr Ch., and Nguyen H. T. Structure of the chiral smectic- SmC_{α}^{*} phase. // Phys. Rev. E 1999. V. 60. No. 6. P. 6816-6825.
80. Rovšek B., Čepič M., and Žekš B. Optical properties of antiferroelectric liquid crystals in free-standing films. // Phys. Rev. E 1996. V. 54. No. 4. P. R3113-R3116.
81. Olson D. A., Pankratz S., Johnson P. M., Cady A., Nguyen H. T., and Huang C. C. Optical studies of the smectic- SmC_{α}^{*} phase layer structure in free-standing films. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 6. P. 061711-1-061711-8.
82. Wang S., Pan L., Pindak R., Liu Z.Q., Nguyen H.T., and Huang C.C. Discovery of a Novel Smectic- C^{*} Liquid-Crystal Phase with Six-Layer Periodicity. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. No. 2. P. 027801-1-027801-4.

83. Takanishi Y., Hiraoka K., Agrawal Y., Takezoe H., Fukuda A., and Matsushita M. Stability of Antiferroelectricity and Causes for its Appearance in SmC_α^* and SmC_A^* Phases of a Chiral Smectic Liquid Crystal, MHPOBC. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. No. 9A. P. 2023-2027.
84. Gorecka E, Chandani A.D.L., Ouchi Y., Takezoe H., and Fukuda A. Molecular Orientational Structures in Ferroelectric, Ferrielectric and Antiferroelectric Smectic Liquid Crystal Phases as Studied by Conoscope Observation. // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 1990. V. 29. No. 1. P. 131-137.
85. Isozaki T., Fujikawa T., Takezoe H., Fukuda A. Hagiwara T., Suzuki Y., and Kawamura I. Competition between Ferroelectric and Antiferroelectric Interactions Stabilizing Varieties of Phases in Binary Mixtures of Smectic Liquid Crystals. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1992. V. 21. No. 10A. P. L1435-1438.
86. Isozaki T., Hiraoka K., Takanishi Y., Takezoe H., Fukuda A., Suzuki Y., and Kawamura I. Conoscopic study of the Sc_α phase and the Devil's staircase in an antiferroelectric liquid crystal. // Liq. Cryst. 1992. V. 12. No. 1. P. 59-70.
87. Takanishi Y., Ikeda A., Takezoe H., and Fukuda A. Higher smectic-layer order parameters in liquid crystals determined by x-ray diffraction and the effect of antiferroelectricity. // Phys. Rev. E 1995. V. 51. No. 1. P. 400-406.
88. Mušević I., Rastegar A., Čepič M., Žekš B., and Čopič M. Observation of an Opticlike Phase Mode in an Antiferroelectric Liquid Crystal. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 9. P. 1769-1772.
89. Hiraoka K., Tsumita T., Sugiyama Y., Monzen K., Uematsu Y., and Suzuki Y. Collective Fluctuation and Switching Behavior in an Antiferroelectric Smectic Subphase Appearing in the Devil's Staircase. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 1997. V. 36. No. 11. P. 6847-6852.
90. Itoh K., Kabe M., Miyachi K., Takanishi Y., Ishikawa K., Takezoe H., and Fukuda A. Devil's staircase between antiferroelectric SC_A^* and ferroelectric SC^* phases in liquid crystals observed in free-standing films under temperature gradients. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. No. 3. P. 407-416.
91. Škarabot M., Čepič M., Žekš B., Blinc R., Heppke G., Kityk A.V., and Mušević I. Birefringence and tilt angle in the antiferroelectric, ferroelectric, and intermediate phases of chiral smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 1998. V. 58. No. 1. P. 575-584.

92. Dmitrienko V. E. Forbidden Reflections due to Anisotropic X-ray Susceptibility of Crystals. // *Acta Cryst.* 1983. V. A39. No. 1. P. 29-35.
93. Lorman V.L. Ferrielectric smectic phases: Liquid crystal structure and macroscopic fluctuations. // *Liq. Cryst.* 1996. V. 20. No. 3. P. 267-276.
94. Johnson P. M., Olson D. A., Pankratz S., Nguyen H. T., Goodby J., Hird M., and Huang C. C. Structure of the Liquid-Crystal Ferrielectric Phases as Determined by Ellipsometry. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. No. 21. P. 4870-4873.
95. Cady A., Pitney J. A., Pindak R., Matkin L. S., Watson S. J., Gleeson H. F., Cluzeau P., Barois P., Levelut S.-M., Caliebe W., Goodby J. W., Hird M., and Huang C. C. Orientational ordering in the chiral smectic- C_{FI2}^* liquid crystal phase determined by resonant polarized x-ray diffraction. // *Phys. Rev. E* 2001. V. 64. No. 5. P. 050702(R)-1-050702(R)-4.
96. Levelut A.-M. and Pansu B. Tensorial x-ray structure factor in smectic liquid crystals. // *Phys. Rev. E* 1999. V. 60. No. 6. P. 6803-6815.
97. Hirst L. S., Watson S. J., Gleeson H. F., Cluzeau P., Barois P., Pindak R., Pitney J., Levelut A.-M., Srajer G., Pollmann J., Caliebe W., Seed A., Herbert M. R., Goodby J. W., and Hird M. Interlayer structures of the chiral smectic liquid crystal phases revealed by resonant x-ray scattering. // *Phys. Rev. E* 2002. V. 65. No. 4. P. 041705-1-041705-10.
98. Mušević I. and Škarabot M. Optical rotation and structure of ferroelectric smectic phases. // *Phys. Rev. E* 2001. V. 64. No. 5. P. 051706-1-051706-7.
99. Orihara H. and Ishibashi Y. A Phenomenological Theory of the Antiferroelectric Phase Transition in Smectic Liquid Crystals. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. No. 1. P. L115-L118.
100. Žekš B. and Čepič M. A phenomenological model of antiferroelectric liquid crystals. // *Liq. Cryst.* 1993. V. 14. No. 2. P. 445-451.
101. Čepič M. and Žekš B. Orihara-Ishibashi Continuous Model of Antiferroelectric Liquid Crystals. // *Ferroelectrics* 2007. V. 349. No. 1. P. 21-32.
102. Pikin S., Gokunov M., Kilian D., and Haase W. The semi-phenomenological model of antiferroelectricity in chiral smectic liquid crystals. // *Liq. Cryst.* 1999. V. 29. No. 8. P. 1109-1128.

103. Горкунов М.В., Пикин С.А., Хаазе В. Геликоидальные моды с коротким шагом в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах и рассеяние резонансных рентгеновских волн. // Письма в ЖЭТФ 1999. Т. 69. № 3. С. 226-231.
104. Bak P. and von Boehm J. Ising model with solitons, phasons, and the "devil's staircase". // Phys. Rev. B 1980. V. 21. No. 11. P. 5297-5308.
105. Villain J. and Gordon M.B. The Devil's staircase and harmless staircase: I. Oscillating interactions through elastic strains or other harmonic fields. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. V. 13. No. 17. P. 3117-3134.
106. Bak P. and Bruinsma R. One-Dimensional Ising Model and the Complete Devil's Staircase. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. No. 4. P. 249-251.
107. Matsumoto T., Fukuda A., Johno M., Motoeama Y., Yui T., Seomun S.-S., Yamashita M. A novel property caused by frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity and its application to liquid crystal displays — frustoelectricity and V-shaped switching. // J. Mater. Chem. 1999. No. 9. P. 2051-2080.
108. Takeuchi M., Chao K., Ando T. Matsumoto T., Fukuda A., and Yamashita M. V-shaped switching due to frustoelectricity in antiferroelectric liquid crystals. // Ferroelectrics 2000. V. 246. No. 1. P. 1-20.
109. Yamashita M. Long Range Interactions and the Sense of Molecular Long Axis in Ferroelectric Smectics. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. No. 7. P. 2122-2128.
110. Yamashita M. Long Range Interactions, Many Body Force and Mesophases in Ferroelectric Smectics. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 303. No. 1. P. 153-158.
111. Safran S.A. Phase Diagrams for Staged Intercalation Compounds. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. No. 14. P. 937-940.
112. Sun H., Orihara H., and Ishibashi Y. A Phenomenological Theory of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals Based on a Discrete Model. // J. Phys. Soc. Jpn. 1993. V. 62. No. 8. P. 2706-2718.
113. Čepič M. and Žekš B. Influence of the competing interlayer interactions on the structure of the SmC_α^* phase. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 263. No. 1. P. 61-67.
114. Čepič M. and Žekš B. Dynamics of chiral antiferroelectric liquid crystal materials exhibiting the SmC_α^* phase. // Liq. Cryst. 1996. V. 20. No. 1. P. 29-34.

115. Conradi M., Čepič M., Čopič M., and Mušević I. Test of clock model in ellipsometric study of thin and thick free-standing films of an antiferroelectric liquid crystal. // Phys. Rev. E 2005. V. 72. No. 5. P. 051711-1-9.
116. Čepič M. and Žekš B. Electrostatic interlayer interactions in tilted polar smectic liquid crystals. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 301. No. 1. P. 221-229.
117. Čepič M. and Žekš B. Flexoelectricity and Piezoelectricity: The Reason for the Richness of Phases in Antiferroelectric Smectic Liquid Crystals. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. No. 8. P. 085501-1–085501-4.
118. Nishiyama I. and Goodby J.W. A nonchiral swallow-tailed liquid-crystal exhibiting a smectic-C phase that has an antiferroelectric structure. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. No. 10. P. 1015-1023.
119. Miyachi K., Matsushita J., Takanishi Y., Takezoe H., and Fukuda A. Spontaneous polarization parallel to the tilt plane in the antiferroelectric chiral smectic- C_A phase of liquid crystals as observed by polarized infrared spectroscopy. // Phys. Rev. E 1995. V. 52. No. 3. P. R2153-R2156.
120. Glazer M. A. and Clark N. A. Fluctuation and clinicity in tilted smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 2002. V. 66. No. 2. P. 021711-1–021711-4.
121. Zalar B., Gregorovic A., and Blinc B. Interlayer molecular exchange in an anticlinically ordered chiral liquid crystal. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 1. P. R37-R40.
122. Bruinsma R. and Prost J. Fluctuation forces and the devil's staircase of ferroelectric smectic C^* s. // J. Phys. II 1994. V. 4. No. 7. P. 1209-1219.
123. Bardeen J., Cooper L.N., and Schrieffer J.R. Microscopic Theory of Superconductivity. // Phys. Rev. 1957. V. 106. No. 1. P. 162-164.
124. Čepič M., Gorecka E., Pocięcha D., Žekš B., and Nguyen H. T. Theoretical and experimental study of the intermediate $\text{Sm}C_{FI2}^*$ and the $\text{Sm}C_{FI1}^*$ phases in antiferroelectric liquid crystals. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. No. 4. P. 1817-1826.
125. Olson D.A., Han X.F., Cady A., and Huang C.C. Molecular orientation arrangements in the smectic- C^* variant liquid-crystal phases. // Phys. Rev. E 2002. V. 66. No. 2. P. 021702-1–021702-5.
126. Osipov M.A. and Gorkunov M.V. Model-independent structure and resonant X-ray spectra of intermediate smectic phases. // Liq. Cryst. 2006. V. 33. No. 10. P. 1133-1141.

127. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., Kats E.I. Structures and phase transitions in polar smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 2003. V. 67. No. 4. P. 041716-1–041716-12.
128. Marcerou J.-P. Continuum theory of tilted smectic phases. // Phys. Rev. E 2010. V. 81. No. 6. P. 061704-1–061704-10.
129. Emelyanenko A.V. and Osipov M. Theoretical model for the discrete flexoelectric effect and a description for the sequence of intermediate smectic phases with increasing periodicity. // Phys. Rev. E 2003. V. 68. No. 5. P. 051703-1–051703-16.
130. Emelyanenko A.V., Fukuda A., and Vij J.K. Theory of the intermediate tilted smectic phases and their helical rotation. // Phys. Rev. E 2006. V. 74. No. 1. P. 011705-1–011705-17.
131. Emelyanenko A.V. and Ishikawa K. Smooth transitions between biaxial intermediate smectic phases. // Soft Matter 2013. V. 9. No. 13. P. 3497-3508.
132. de Vries A. Experimental Evidence Concerning Two Different Kinds of Smectic C to Smectic A Transitions. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 41. No. 2. P. 27-31.
133. Takanishi Y., Nishiyama I., Yamamoto J., Ohtsuka Y., and Iida A. Smectic- C^* liquid crystals with six-layer periodicity appearing between the ferroelectric and antiferroelectric chiral smectic phases. // Phys. Rev. E 2013. V. 87. No. 5. P. 050503(R)-1–050503(R)-4.
134. Ghoddoussi F., Pantea M. A., Keyes P. H., Naik R., and Vaishnava P. P. Proposal for the temperature-electric-field phase diagram of a ferroelectric smectic- C^* liquid crystal. // Phys. Rev. E 2003. V. 68. No. 5. P. 051706-1–051706-8.
135. Kutnjak-Urbanc B. and Žekš B. Behavior of ferroelectric liquid crystals in external fields. // Phys. Rev. E 1995. V. 51. No. 2. P. 1569-1572.
136. Инденбом В.Л., Пикин С.А. и Логинов Е.В. Фазовые переходы и сегнетоэлектрические структуры в жидких кристаллах. // Кристаллография 1976. Т. 21. № 6. С. 1093-1100.
137. Emelyanenko A. V. Molecular-statistical approach to a behavior of ferroelectric, antiferroelectric and ferroelectric smectic phases in the electric field. // Eur. Phys. J. E 2009. V. 28. No. 4. P. 441-455.

138. Emelyanenko A.V. Theory for the evolution of ferroelectric, antiferroelectric, and ferrielectric smectic phases in the electric field. // Phys. Rev. E 2010. V. 82. No. 3. P. 031710-1–031710-18.
139. Baytch N., Selinger R. L. B., Selinger J. V., and Shashidhar R. Simulations of helix unwinding in ferroelectric liquid crystals. // Phys. Rev. E 2003. V. 68. No. 4. P. 041702-1–041702-8.
140. Clark N. A. and Lagerwall S. T. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. No. 11. P. 899-901.
141. Roy A. and Madhusudana N. V. Electric-field-induced structural transitions in antiferroelectric liquid crystals. // Europhys. Lett. 1998. V. 41. No. 5. P. 501-506.
142. Srajer G., Pindak R., and Patel J.S. Electric-field-induced layer reorientation in ferroelectric liquid crystal: An x-ray study. // Phys. Rev. A 1991. V. 43. No. 10. P. 5734-5747.
143. Takahashi Y., Iida A., Takanishi Y., Ogasawara T., Nakata M., Ishikawa K., and Takezoe H. Dynamic local-layer response of surface-stabilized ferroelectric liquid crystals to a high electric field by time-resolved x-ray microdiffraction. // Phys. Rev. E 2003. V. 67. No. 5. P. 051706-1–051706-10.
144. Bhatt N. S., Zhang S., Keast S. S., Neubert M. E., and Rozenblatt C. Velocity of an electric-field-induced synclinic solitary wave invading the anticlinic liquid crystal phase. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 6. P. 062703-1–062703-3.
145. Wang X.Y. and Taylor P.L. Devil's Staircase, Critical Thickness and Propagating Fingers in Antiferroelectric Liquid Crystals. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. No. 4. P. 640-643.
146. Wang X. Y., Kyu T., Rubin A. M., and Taylor P. L. Frederickz transition in anticlinic liquid crystals and cooperative motion of smectic layers. // Phys. Rev. E 1998. V. 58. No. 5. P. 5919-5922.
147. Qian T. and Taylor P. L. Field-induced phase transitions in antiferroelectric liquid crystals. // Phys. Rev. E 1999. V. 60. No. 3. P. 2978-2984.
148. Inui S., Imura N., Suzuki T., Iwane H., Miyachi K., Takanishi Y., and Fukuda A. Thresholdless Antiferroelectricity in Liquid Crystals and its Application to Displays. // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. No. 4. P. 671-613.

149. Peierls R.E. Bemerkungen uber Umwandlungstemperaturen. // *Helv. Phys. Acta* 1934. V. 7, supplement II. P. 81-83.
150. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов. II. // *ЖЭТФ* 1937. Т. 7. № 5. С. 627-632.
151. Géminard J. C., Holyst R., and Oswald P. Meniscus and Dislocations in Free-Standing Films of Smectic-A Liquid Crystals. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. No. 10. P. 1924-1927.
152. Ocko B. M., Brasiau A., Pershan P. S., Als-Nielsen J., and Deutsch M. Quantized Layer Growth at Liquid-Crystal Surfaces. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. No. 1. P. 94-97.
153. Ocko B. M. Smectic-Layer Growth at Solid Interfaces. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. No. 18. P. 2160-2163.
154. Iannacchione G. S., Mang J. T., Kumar S., and Finotello D. Surface-Induced Discrete Smectic Order in the Isotropic Phase of 12CB in Cylindrical Pores. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. No. 20. P. 2708-2711.
155. Carbone G., Barberi R., Muševič I., and Krzic U. Atomic force microscopy study of pres-mectic modulation in the nematic and isotropic phases of the liquid crystal octylcyanobiphenyl using piezoresistive force detection. // *Phys. Rev. E* 2005. V. 71. No. 5. P. 051704-1–051704-5
156. Stoebe T., Mach P., and Huang C.C. Unusual Layer-Thinning Transition Observed near the Smectic-A-Isotropic Transition in Free-Standing Liquid-Crystal Films. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. No. 10. P. 1384-1387.
157. Mach P., Johnson P.M., Wedell E.D., Lintgen F., and Huang C.C. Layer compression in free-standing liquid crystal films. // *Europhys. Lett.* 1997. V. 40. No. 4. P. 399-404.
158. Johnson P.M., Mach P., Wedell E.D., Lintgen F., Neubert M., and Huang C.C. Layer thinning transition above the bulk smectic-A-isotropic transition in free-standing liquid-crystal films. // *Phys. Rev. E* 1997. V. 55. No. 4. P. 4386-4389.
159. Demikhov E.I., Dolganov V.K., and Meletov K.P. Step-by-step thinning of free-standing films above the smectic-A–nematic phase transition. // *Phys. Rev. E* 1995. V. 52. No. 2. P. R1285-R1288.
160. Pankratz S., Johnson P.M., Nguyen H.T., and Huang C.C. Experimental characterization of layer thinning transitions. // *Phys. Rev. E* 1998. V. 58. No. 3. P. R2721-R2724.

161. Pankratz S., Johnson P.M., Holyst R., and Huang C.C. Thinning transitions in free-standing liquid-crystal films as the successive formation of dislocation loops. // Phys. Rev. E 1999. V. 60. No. 3. P. R2456-R2459.
162. Pankratz S., Johnson P.M., Paulson A., and Huang C.C. Kinetics of layer-thinning transitions in overheated smectic films. // Phys. Rev. E 2000. V. 61. No. 6. P. 6689-6695.
163. Mol E.A.L., Wong G.C.L., Petit J.M., Rieutord F.R., and de Jeu W.H. Thinning transitions and fluctuations of freely suspended smectic-*A* films as studied by specular and diffuse X-ray scattering. // Physica B 1998. V. 248. No. 1-4. P. 191-198.
164. Cluzeau P., Joly G., Nguyen H.T., Gors C., and Dolganov V.K. Formation of string defects at thinning transitions in smectic-*C** free-standing films. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 5. P. R5899-5902.
165. Sullivan D.E and Shalaginov A.N. First order Landau-de Gennes model for layer thinning in presmectic free-standing films. // Phys. Rev. E 2004. V. 70. No. 1. P. 011707-1–011707-8.
166. Pereira M.S.S., Lyra M.I., de Oliveira I.N. Field-Induced Thinning Transition on Free-Standing Smectic Films. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. No. 17. P. 177801-1–177801-4.
167. Martinez-Raton Y., Somoza A. M., Mederos L., and Sullivan D. E. Phys. Surface-enhanced ordering and layer-thinning transitions in freely suspended smectic-*A* films. // Phys. Rev. E 1997. V. 55. No. 2. P. 2030-2033.
168. Shalaginov A.N. and Sullivan D.E. Landau-de Gennes theory of surface-enhanced ordering in smectic films. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 3. P. 031704-1–031704-9.
169. Mirantsev L.V. Disjoining pressure in free-standing smectic-*A* films and its effect on their reflectivity. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 6. P. 061701-1–061701-8.
170. Canabarro A.A., de Oliveira I. N., and Lyra M. L. Homeotropic surface anchoring and the layer-thinning transition in free-standing film. // Phys. Rev. E 2008. V. 77. No. 1. P. 011704-1–011704-7.
171. Захаров А.В., Вакуленко А.А. Поверхностное натяжение свободно подвешенных смектических плёнок. // ФТТ 2011. Т. 53. № 7. С. 1445-1450.

172. Zakharov A.V. and Sullivan D.E. Transition entropy, Helmholtz free energy, and heat capacity of free-standing smectic films above the bulk smectic-*A*—isotropic transition temperature: A mean-field treatment. // Phys. Rev. E 2010. V. 82. No. 4. P. 041704-1–041704-8.
173. Picano F., Oswald P., and Kats E. Disjoining pressure and thinning transitions in smectic-*A* liquid crystal films. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 2. 021705-1–021505-9.
174. Shalaginov A.N. and Sullivan D.E. Dislocation loops in overheated free-standing smectic films. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 3. P. 031715-1–031715-10.
175. Городецкий Е.Е., Пикина Е.С., Поднек В.Э. Дискретное утоньшение свободно подвешенных смектических плёнок в модели де Жена «пре-смектической жидкости». // ЖЭТФ 1999. Т. 115. № 1. С. 61-69.
176. Mirantsev L. M. Behaviour of free-standing smectic *A* films upon heating. // Liquid Crystals 2000. V. 27. No. 4. P. 491-499.
177. Миранцев Л.В. Расклинивающее давление в свободно подвешенных смектических *A* плёнках и его влияние на их отражательную способность. // ФТТ 2001. Т. 43. № 5. С. 918-925.
178. Mirantsev L. V. Theoretical description of layer-thinning transitions in freestanding smectic-*A* films. // Phys. Lett. A 1995. V. 205. No. 5-6. P. 412-418.
179. Mirantsev L.V. Layer-thinning transitions in free-standing smectic *A* films. // Liquid Crystals 1996. V. 20. No. 4. P. 417-422.
180. Cluzeau P., Joly G., Nguyen H. T., Gors C., and Dolganov V. K. Free-standing smectic films at high temperature. // Liq. Cryst. 2002. V. 29. No. 4. P. 505-513.
181. Veum M., Blees M.K., Voshell N., Nguyen H.T., and Huang C.C. Role of molecular weight and phase sequence in the temperature variation of film tension above the bulk isotropic transition in freestanding liquid-crystal films. // Phys. Rev. E 2006. V. 74. No. 1. P. 011703-1–011703-5.
182. Veum M., Kutschera E., Voshell N., Wang S. T., Wang S. L., Nguyen H. T., and Huang C. C. Temperature variation of film tension above the bulk smectic-*A*-isotropic transition in freestanding liquid-crystal films. // Phys. Rev. E 2005. V. 71. No. 2. P. 020701(R)-1–020701(R)-4.
183. Jaquet R. and Schneider F. Dependence of film tension on the thickness of smectic films. // Phys. Rev. E 2003. V. 67. No. 2. P. 021707-1–021707-7.

184. de Gennes P.G. Interaction between Solid Surfaces in a Presmectic Fluid. // *Langmuir* 1990. V. 6. No. 9. P. 1448-1450.
185. de Oliveira I.N., Lyra M.L., and Mirantsev L.V. Temperature dependence of the Casimir-like force in free-standing smectic films. // *Phys. Rev. E* 2006. V. 73. No. 4. P. 041703-1–041703-7.
186. Heinekamp S., Pelcovits R.A., Fontes E., Chen E., Pindak R., and Meyer R.B. Smectic- C^* to Smectic- A Transition in Variable-Thickness Liquid-Crystal Films: Order-Parameter Measurements and Theory. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. No. 12. P. 1017-1020.
187. Amador S.M. and Pershan P.S. Light-scattering and ellipsometry studies of the two-dimensional smectic- C to smectic- A in thin liquid-crystal films. // *Phys. Rev. A* 1990. V. 41. No. 8. P. 4326-4334.
188. Bahr Ch., Booth C.J., Fliegner D., and Goodby J.W. Behavior of a surface phase transition in freely suspended liquid-crystal films. // *Phys. Rev. E* 1995. V. 52. No. 5. P. R4612-4615.
189. Bahr Ch., Booth C.J., Fliegner D., and Goodby J.W. Critical Adsorption at the Free Surface of a Smectic Liquid Crystal Possessing a Second-Order Phase Transition. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. No. 6. P. 1083-1086.
190. Долганов В.К., Кац Е.И., Малинин С.В. Фазовый переход в антиклинную текстуру в свободно подвешенных плёнках смектиков С. // *Письма в ЖЭТФ* 2001. Т. 120. № 3. С. 609-618.
191. Geer R., Stoebe T., and Huang C.C. Effect of free surfaces on the smectic- A hexatic- B crystal- E transitions in thin free-standing films of the liquid-crystal compound *n*-heptyl-4*n*-pentyloxybiphenyl-4-carboxylate (75OBC) // *Phys. Rev. E* 1993. V. 48. No. 1. P. 408-427.
192. Bahr Ch. and Fliegner D. Behavior of a first-order smectic- A -smectic- C phase transition in free-standing liquid-crystal films. // *Phys. Rev. A* 1992. V. 46. No. 12. P. 7657-7663.
193. Yamashita M. Ordering of Chiral Smectics in Freely Suspended Film. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. V. 428. No. 1. P. 3-15.
194. Bahr Ch., Booth C.J., Fliegner D., and Goodby J.W. Surface-induced order near the smectic- A -smectic- C transition: comparison between ferroelectric and antiferroelectric compounds. // *Ferroelectrics* 1996. V. 178. No. 1. P. 229-236.

195. Андреева П.О., Долганов В.К., Мелетов К.П. Аномальная ориентация плёнок ферроэлектрического жидкого кристалла в электрическом поле. // Письма в ЖЭТФ 1997. Т. 66. № 6. С. 414-418.
196. Andreeva P.O., Dolganov V.K., Gors C., Fouret R., and Kats E.I. Polarization in free standing chiral and nonchiral smectic films. // Phys. Rev. E 1999. V. 59. No. 4. P. 4143-4152.
197. Schlauf D., Bahr Ch., Dolganov V.K., and Goodby J.W. Competition between ferroelectric and flexoelectric polarization in freely suspended smectic films. // Eur. Phys. J. B 1999. V. 9. P. 461-464.
198. Link D.R., Natale G., Shao R., MacLennan J., Clark N.A., Korblova E., and Walba D.M. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules. // Science 1999. V. 278. No. 5345. P. 1924-1927.
199. Han X.F., Olson D.A., Cady A., Link D.R., Clark N.A., and Huang C.C. Nonplanar structure of molecular tilt planes in the surface layers of smectic-A free-standing liquid crystal films. // Phys. Rev. E 2002. V. 66. P. 040701(R)-1-040701(R)-4.
200. Link D.R., Natale G., MacLennan J.E., Clark N.E., Walsh M., Keast S.S., and Neubert M.E. Orientation Field Fracture in a Liquid Crystal: Metastable Anticlinic Molecular Tilt in Adjacent Layers in Smectic-C DOBAMBC and TFMHPOBC. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. No. 18. P. 3665-3668.
201. Pan LiDong., Wang S., Hsu C.S. and Huang C.C. Thickness Dependent Phase Behavior of Antiferroelectric Liquid Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. No. 18. P. 187802-1-187802-4.
202. McCoy B.K., Pan LiDong, Liu Z.Q., Wang S.T., Wang S., Goodby J.W., and Huang C.C. Evolution of a rare sequence of surface transitions with temperature and film thickness. // Phys. Rev. E 2010. V. 81. No. 3. P. 031712-1-031712-8.
203. Schlauf D. and Bahr Ch. Anticlinic structures at the surface of freely suspended smectic-*C* films. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. No. 2. P. R1235-R1238.
204. Rovšek B., Čepič M., and Žekš B. Surface Transition in Free Standing Films of Antiferroelectric Liquid Crystals within the Discrete Phenomenological Model. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 329. No. 1. P. 365-373.
205. Rovšek B., Čepič M., and Žekš B. Uniplanar smectic phases in free-standing films // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 3. P. 3758-3765.

206. Halperin B.I. and Nelson D.R. Theory of Two-Dimensional Melting. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. No. 2. P. 121-124.
207. Nelson D.R. and Halperin B.I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. // Phys. Rev. B 1979. V. 19. No. 5. P. 2457-2484.
208. Kosterlitz J.M. and Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. // J. Phys. C 1973. V. 6. No. 7. P. 1181-1203.
209. Brock J.D., Birgeneau R.J., Litster J.D. and Aharony A. Hexatic ordering in liquid crystal films. // Contemp. Phys. 1989. V. 30. No. 5. P. 321-335.
210. Pindak R., Moncton D.E., Davey S.C., and Goodby J.W. X-Ray Observation of a Stacked Hexatic Liquid-Crystal B Phase. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. No. 17. P. 1135-1138.
211. Brock J.D., Aharony A., Birgeneau R.J., Evans-Lutterodt K.W., Litster J.D., Horn P.M., Stephenson G.B., and Tajbakhsh A.R. Orientational and positional order in a tilted hexatic liquid-crystal phase. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. No. 1. P. 98-101.
212. Swanson B.D., Stragier H., Tweet D.J., and Sorensen L.B. Layer-by-Layer Surface Freezing of Freely Suspended Liquid-Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. No. 8. P. 909-912.
213. Jin A.J., Veum M., Stoebe T., Chou C.F., Ho J.T., Hui S.W., Surendranath V., and Huang C.C. Nature of the smectic-*A*-hexatic-*B*-crystal-*B* transition of a liquid-crystal compound. // Phys. Rev. E 1996. V. 53. No. 4. P. 3639-3646.
214. Veum M., Messman P., Liu Z.Q., Huang C.C., Janarthanan N., and Hsu C.S. Unique approach to measuring temperature variations of surface tension in smectic liquid crystals. // Rev. Sci. Instr. 2003. V. 74. No. 12. P. 5151-5155.
215. Chao C.Y., Pan T.C., and Ho J.T. Surface phase transitions in free-standing films of nonchiral tilted hexatic liquid crystals. // Phys. Rev. E 2003. V. 67. No. 4. P. 040702(R)-1-040702(R)-4.
216. Chao C.Y., Pan T.C., Chou C.F., and Ho J.T. Structural characterization of surface hexatic behavior in free-standing 4O.8 liquid-crystal films. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 2. P. R1485-R1488.
217. Chao C.-Yu, Hui S.W., and Ho J.T. Layer-Dependent Surface-Induced Tilt, Hexatic, and Positional Orders in Free-Standing 7O.7 Films. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. No. 26. P. 4962-4965.

218. Chao C.-Yu, Lo C.-R., and Ho J.T. Crystalline transitions in free-standing films of 4-n-heptyloxybenzylidene-4-n-heptylaniline. // Phys. Rev. E 2000. V. 61. No. 5. P. 5407-5409.
219. Chao C.-Yu, Liu Yi-H., Pan T.-C., Chang B.-N., and Ho J.T. Direct layer-by-layer freezing of a smectic liquid-crystal surface into the crystalline phase. // Phys. Rev. E 2001. V. 64. No. 5. P. 050703(R)-1-050703(R)-4.
220. Chao C.-Yu, Lo C.-R., Wu P.J., Pan T.-C., Veum M., Huang C.C., Surendranath V., and Ho J.T. Unusual Thickness-Dependent Heat-Capacity Anomalies in Free-Standing Hexatic Liquid-Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. No. 8. P. 085507-1-085507-4.
221. Dolganov V.K., Fouret R., and Gors C. Investigation of the layer-by-layer transition near the bulk smectic-A-crystal-B transition in thick free-standing films. // Письма в ЖЭТФ 1996. Т. 63. № 4. С. 266-269.
222. MacLennan J. and Seul M. Novel stripe textures in nonchiral hexatic liquid-crystal films. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. No. 14. P. 2082-2085.
223. Pindak R., Young C.Y., Meyer R.B., and Clark N.A. Macroscopic Orientation Patterns in Smectic-*C* Films. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. No. 14. P. 1193-1196.
224. Young C. Y., Pindak R., Clark N. A., and Meyer R. B. Light-Scattering Study of Two-Dimensional Molecular-Orientation Fluctuations in a Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Film. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. No. 12. P. 773-776.
225. Rosenblatt C., Pindak R., Clark N.A., and Meyer R.B. Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Films: Absolute Measurements of Polarization, Elastic Constants, and Viscosities. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. No. 18. P. 1220-1223.
226. Stannarius R., Li L., and Weissflog W. Ferroelectric Smectic Phase Formed by Achiral Straight Core Mesogens. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. No. 2. P. 025502-1-025502-4.
227. Meyer R. and Pershan P. S. Surface polarity induced domains in liquid crystals. // Solid State Comm. // 1973. V. 13. No. 7. P. 989-992.
228. MacLennan J.E., Sohling U., Clark N., and Seul M. Textures in hexatic films of nonchiral liquid crystals: Symmetry breaking and modulated phases. // Phys. Rev. E 1994. V. 49. No. 4. P. 3207-3224.
229. Galerne Y. and Najjar R. Linear splay elasticity in surface-induced films of tilted smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 2004. V. 69. No. 3. P. 031706-1-031706-15.

230. Najjar R. and Galerne Y. Periodic Structures in Induced Films of Tilted Smectics. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 328. No. 1. P. 489-496.
231. Najjar R. and Galerne Y. 2-Dimensional Elastic Constant in Asymmetric Films of Tilted Smectics. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 367. No. 1. P. 395-409.
232. Pang J., Muzny C.D., and Clark N.A. String Defects in Freely Suspended Liquid-Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. No. 19. P. 2783-2786.
233. Pang J. and Clark N.A. Observation of a Chiral-Symmetry-Breaking Twist-Bend Instability in Achiral Freely Suspended Liquid-Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. No. 17. P. 2332-2335.
234. Selinger J. V., Wang Z.-G., Bruinsma R. F., and Knobler C. M. Chiral Symmetry Breaking in Langmuir Monolayers and Smectic Films. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. No. 8. P. 1139-1142.
235. Hinshaw G. A., Jr., Petschek R. G., and Pelcovits R.A. Modulated Phases in Thin Ferroelectric Liquid-Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. No. 18. P. 1864-1867.
236. Hinshaw G.A. and Petschek R.G. Transitions and modulated phases in chiral tilted smectic liquid crystals. // Phys. Rev. A 1989. V. 39. No. 11. P. 5914-5926.
237. Tabe Y., Shen N., Mazur E., and Yokoyama H. Simulations Observation of Molecular Tilt and Azimuthal Angle Distributions in Spontaneously Modulated Liquid-Crystalline Langmuir Monolayers. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. No. 4. P. 759-762.
238. Kamien R. D. and Selinger Y. Order and frustration in chiral liquid crystals. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. No. 1. P. R1-R22.
239. Gorecka E., Glogarova M., Lejcek L., and Sverenyak H. Periodic In-Layer Director Modulations Responsible for the Stripe Texture Formation in Chiral Smectic-*C* Phase. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. No. 22. P. 4047-4050.
240. MacLennan J. Spontaneous Director Rotation in Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Films. // Europhys. Lett. 1990. V. 13. No. 5. P. 435-440.
241. Cladis P. E., Couder Y., and Brand H. R. Phase Winding and Flow Alignment in Freely Suspended Films of Smectic-C Liquid Crystals. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. No. 27. P. 2945-2948.

242. Uto S., Tazoh E., Ozaki M., and Yoshino K. Formation of Piled Circular Texture Induced by Alternating Electric Field in Freely Suspended Ferroelectric Liquid Crystal Films. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36, Part 2. No. 9A/B. P. L1198-L1200.
243. Link D. R., Chattham N., MacLennan J. E., and Clark N. A. Effect of spontaneous polarization on defect structures and orientation dynamics of tilted chiral smectic freely suspended films. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. No. 2. P. 021704-1–021704-9.
244. Link D.R., Radzihovsky. L., Natale J., MacLennan J.E., Clark N.A., Walsh M., Keast S.S., and Neubert M.E. Ring-Pattern Dynamics in Smectic- C^* and Smectic- C_A^* Freely Suspended Liquid Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. No. 25. P. 5772-5775.
245. Cluzeau P., Ismaili M., Annakar A., Foulon M., Babeau A., and Nguyen H.T. New chiral series with large tilt angle in the ferroelectric smectic phase. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 362. No. 1. P. 185-202.
246. Krohn K., John M., Demikhov E.I. New aromatic azo compounds: syntheses and liquid-crystalline properties. // Russian Chemical Bulletin 2001. V. 50. No. 7. P. 1248-1254.
247. Werth M., Nguyen H.T., Destrade C., and Isaert N. Twisted grain boundary phases in three new chiral azobenzene series. // Liq. Cryst. 1994. V. 17. No. 6. P. 866-874.
248. Долганов П.В. Фазовые переходы и ориентационные дефекты в тонких свободно подвешенных плёнках смектических жидких кристаллов : диссертация на соискание учёной степени канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Долганов Павел Владимирович. Черноголовка, 2003. 123 с.
249. Борн М. и Вольф Э. Основы оптики. / Пер. с англ. М.: Наука, 1973. 721 с.
250. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптические эффекты в жидких кристаллах. М.: Наука, 1978. 384 с.
251. Loudet J.-C., Dolganov P.V., Patrício P., Saadaoui H., and Cluzeau P. Undulation Instabilities in the Meniscus of Smectic Membranes. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. No. 11. P. 117802-1–117802-4.
252. Korolev K. S. and Nelson D. R. Defect-mediated emulsification in two dimensions. // Phys. Rev. E 2008. V. 77. No 5. P. 051702-1–051702-11.
253. Dolganov P.V. and Dolganov V.K. Director configuration and self-organization of inclusions in two-dimensional smectic membranes. // Phys. Rev. E 2006. V. 73. No. 4. P. 041706-1–041706-10.

254. Dolganov P.V., Kats E.I., and Cluzeau P. Stepwise transition of a topological defect from the smectic film to the boundary of a dipolar inclusion. // Phys. Rev. E 2010. V. 81. No. 3. P. 031709-1–031709-6.
255. Dolganov P.V. and Cluzeau P. Influence of chirality on director configuration and droplet interaction in ferroelectric free-standing films. // Phys. Rev. E 2008. V. 78. No. 2. P. 021701-1–021701-4.
256. Hatwalne Y. and Lubensky T.C. Covariant elasticity and dislocations in smectic-C liquid crystals. // Phys. Rev. E 1995. V. 52. No. 6. P. 6240-6249.
257. Picano F., Holyst R., and Oswald P. Coupling between meniscus and smectic-A films: Circular and catenoid profiles, induced stress, and dislocation dynamics. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 3. P. 3747-3757.
258. Schüring H. and Stannarius R. Isotropic droplets in thin free standing films. // Langmuir 2002. V. 18. No. 25. P. 9735-9743.
259. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Different mechanisms of nucleation and self-organization of droplets in ferroelectric smectic membranes. // Eur. Phys. J. E 2008. V. 25. No. 1. P. 31-37.
260. Stark H. Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal. // Eur. Phys. J. B 1999. V. 10. No. 2 P. 311-321.
261. Долганов П.В., Болотин Б.М. Ориентационные дефекты в свободно подвешенных смектических С плёнках. // Письма в ЖЭТФ 2003. Т. 77. № 8. С. 503-508.
262. Fazio V.S.U., Nannelli F., and Komitov L. Sensitive methods for estimating the anchoring strength of nematic liquid crystals on Langmuir-Blodgett monolayers of fatty acids. // Phys. Rev. E 2001. V. 63. No. 6. P. 061712-1–061712-8.
263. Fournier J.-B. and Galatola P. Coarse-Grained Surface Energies and Temperature-Induced Anchoring Transitions in Nematic Liquid Crystals. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. No. 24. P. 4859-4862.
264. Zhou C., Yue P., and Feng J.J. The rise of Newtonian drops in a nematic liquid crystal. // J. Fluid Mech. 2007. V. 593. P. 385-404.
265. Demikhov E.I., John M., and Krohn K. Anomalous behaviour of photoactive free-standing films under illumination. // Liq. Cryst. 1997. V. 23. No. 3. P. 443-445.

266. Dolganov P.V., Demikhov E.I., Dolganov V.K., Bolotin B.M., and Krohn K. Collective behaviour of light-induced droplets in smectic membranes. // Eur. Phys. J. E 2003. V. 12. No. 4. P. 593-597.
267. Pereira M.S.S., Lyra M.L., and de Oliveira I.N. Elastic mediated force between nanoparticles adsorbed on smectic films under an external field. // Phys. Rev. E 2013. V. 87. No. 2. P. 022502-1–022502-7.
268. Turner M.S. and Sens P. Interactions between particulate inclusions in a smectic-A liquid crystal. // Phys. Rev. E 1997. V. 55. No. 2. P. R1275-R1278.
269. Turner M.S. and Sens P. Multipole expansion for inclusions in a lamellar phase. // Phys. Rev. E 1998. V. 57. No. 1. P. 823-828.
270. Zywockinski A., Picano F., Oswald P., and Géminard J. C. Edge dislocation in a vertical smectic-A film: Line tension versus temperature and film thickness near the nematic phase. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 6. P. 8133-8140.
271. Voloschenko D., Pishnyak O.P., Shiyanovskii S.V., and Lavrentovich O.D. Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 6. P. 060701(R)-1–060701(R)-4.
272. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Shape of nematic droplets in smectic membranes. // Europhys. Lett. 2007. V. 78. No. 6. P. 66001-p1–66001-p5.
273. Bernal J. D. and Fankuchen I. X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations. // J. Gen. Physiol. 1941. V. 25. No. 1. P. 111-165.
274. Zocher H. and Török C. Neuere Beiträge zur Kenntnis der Tactosole. // Kolloid-Z. 1960. V. 170. No. 2. P. 140-144.
275. Zocher H. and Jacobson K. Über Taktosole. // Koll. Beih. 1929. V. 28. No. 6. P. 167-205.
276. Казначеев А. В., Богданов М. М., Тараскин С. А. О природе вытянутой формы тактоидов в лиотропных неорганических жидких кристаллах. // ЖЭТФ 2002. Т. 122. № 1. С. 68-75.
277. Казначеев А. В., Богданов М. М., Сонин А. С. Влияние энергии сцепления на вытянутую форму тактоидов в лиотропных неорганических жидких кристаллах. // ЖЭТФ 2003. Т. 124. № 6. С. 1298-1307.

278. Puech N., Poulin P., Blanc P., and van der Schoot P. Nematic droplets in aqueous suspensions of carbon nanotubes. // Phys. Rev. E 2010. V. 82. No. 2. P. 020702(R)-1–020702(R)-4.
279. Prinsen P. and van der Schoot P. Shape and director-field transformation of tactoids. // Phys. Rev. E 2003. V. 68. No. 2. P. 021701-1–021701-11.
280. Rudnick J. and Bruinsma R. Shape of Domains in Two-Dimensional Systems: Virtual Singularities and a Generalized Wulff Construction. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. No. 13. P. 2491-2494.
281. Rivière R. and Meunier J. Anisotropy of the Line Tension and Bulk Elasticity in Two-Dimensional Drops of a Mesophase. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. No. 13. P. 2495-2498.
282. Fang J., Teer E., Knobler C. M., Loh K.-K., and Rudnick J. Boojums and the shapes of domains in monolayer films. // Phys. Rev. E 1997. V. 56. No. 2. P. 1859-1868.
283. Silvestre N. M., Patrício P., and Telo da Gama M. M. Elliptical soft colloids in smectic-C films. // Phys. Rev. E 2006. V. 74. No. 2. P. 021706-1–021706-7
284. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Joly G., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Ferroelectricity-induced effects in interaction and self-organization of inclusions in smectic membranes. // Europhys. Lett. 2006. V. 76. No. 2. P. 250-256.
285. Langer S. A. and Sethna J. P. Textures in a chiral smectic liquid-crystal film. // Phys. Rev. A 1986. V. 34. No. 6. P. 5035-5046.
286. Dolganov P.V., Nguyen H.T., Kats E.I., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary in ferroelectric smectic membranes. // Phys. Rev. E 2007. V. 75. No. 3. P. 031706-1–031706-8.
287. Blankschtein D. and Hornreich R. M. Theory of phase transitions and modulated structures in ferroelectrics. // Phys. Rev. B 1985. V. 32. No. 5. P. 3214-3228.
288. Bohley C. and Stannarius R. Colloidal inclusions in smectic films with spontaneous bend. // Eur. Phys. J. E 2007. V. 23. No. 1. P. 25-30.
289. J. Fukuda. Configuration of a chiral smectic-C film with a circular inclusion. // Eur. Phys. J. E 2007. V. 24. No. 1. P. 91-98.
290. Völtz C. and Stannarius R. Self-organization of isotropic droplets in smectic-*C* free-standing films. // Phys. Rev. E 2004. V. 70. No. 6. P. 061702-1–061702-9.

291. Dolganov P.V., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Behavior of Inclusions with Different Value and Orientation of Topological Dipoles in Ferroelectric Smectic Films. // ЖЭТФ 2009. Т. 136. № 1. С. 197-204.
292. Dolganov P.V., Kats E.I., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Dimer structures formed in smectic films by inclusions with parallel and antiparallel topological dipole moments. // Письма в ЖЭТФ 2009. Т. 90. № 5. С. 424-428.
293. Silvestre N.M., Patricio P., Telo da Gama M.M., Pattanaporkrattana A., Park C.S., MacLennan J.E., and Clark N. Modeling dipolar and quadrupolar defect structures generated by chiral islands in freely suspended liquid crystal films. // Phys. Rev. E 2009. V. 80. No. 4. P. 041708-1–041708-8.
294. Gorkunov M., Pikin S., and Haase W. Theoretical analysis of the resonant X-ray and optical scattering in the ferrielectric phases of chiral smectic liquid crystals. // Письма в ЖЭТФ 2000. Т. 72. № 2. С. 81-85.
295. Neal M.P., Parker A.J., and Care C.M. A molecular dynamics study of a steric multipole model of liquid crystal molecular geometry. // Mol. Phys. 1997. V. 91. No. 4. P. 603-623.
296. Stoebe T., Reed L., Veum M., and Huang C.C. Nature of the smectic-*A*–smectic-*C* transition of a partially perfluorinated compound. // Phys. Rev. E 1996. V. 54. No. 2. P. 1584-1591.
297. Dolganov P.V. and Zhilin V.M. Field-induced structures and transitions in chiral antiferroelectric liquid crystals. // Phys. Rev. E 2008. V. 77. No. 3. P. 031703-1–031703-6.
298. Dolganov P.V. Landau Model of the Phase Transitions for Description of Commensurate Polar Smectic Structures. // Ferroelectrics 2012. V. 431. No. 1. P. 21-31.
299. Долганов П.В. Трансформация структуры смектических жидких кристаллов, связанная с фрустрацией и с поверхностью тонких плёнок. // Письма в ЖЭТФ 2014. Т. 100. № 1-2. С. 64–75.
300. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., and Kats E.I. Commensurate polar smectic structures with a two-component order parameter. // Phys. Rev. E 2010. V. 82. No. 4. P. 040701(R)-1–040701(R)-4.

301. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., and Kats E.I. Manifold of polar smectic liquid crystals with spatial modulation of the order parameter. // Phys. Rev. E 2011. V. 83. No. 6. P. 061705-1–061705-7.
302. Долганов П.В., Жилин В.М., Кац Е.И. Закономерности образования полярных смектических фаз при фрустрационном взаимодействии. // ЖЭТФ 2012. Т. 142. № 6. С. 1297-1308.
303. Долганов П.В., Жилин В.М., Долганов В.К., Кац Е.И. Образование и структура солитона в антисегнетоэлектрическом жидком кристалле в электрическом поле. // Письма в ЖЭТФ 2009. Т. 89. № 3. С. 181-187.
304. Fulde P. and Ferrell R.A. Superconductivity in a Strong Spin-Exchange Field. // Phys. Rev. 1964. V. 135. No. 3A. P. A550-A563.
305. Ларкин А.И., Овчинников Ю.Н. Неоднородное состояние сверхпроводников. // ЖЭТФ 1964. Т. 47. № 3. С. 1136-1146.
306. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dmitrienko V.E., and Kats E.I. Polar Smectic Subphases: Phase Diagrams, Structures and X-ray Scattering. // Письма в ЖЭТФ 2002. Т. 76. № 8. С. 579-582.
307. Fernandes P., Barois P., Grelet E., Nallet F., Goodby J.W., Hird M., and Micha J.-S. Extension of the resonant scattering technique to liquid crystals without resonant element. // Eur. Phys. J. E 2006. V. 20. No. 1. P. 81-87.
308. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., and Kats E.I. Ferrielectric smectic with layer-by-layer change of the two-component order parameter. // Письма в ЖЭТФ 2008. Т. 87. № 5. С. 301-305.
309. Panov V.P., McCoy B.K., Liu Z.Q., Vij J.K., Goodby J.W., and Huang C.C. Investigations of nanoscale helical pitch in smectic- C_α^* and smectic- C^* phases of a chiral smectic liquid crystal using differential optical reflectivity measurements. // Phys. Rev. E 2006. V. 74. No. 1. P. 011701-1–011701-7.
310. Liu Z.Q., McCoy B.K., Wang S.T., Pindak R., Caliebe W., Barois P., Fernandes P., Nguyen H.T., Hsu C.S., Wang S., and Huang C.C. Unique Pitch Evolution in the Smectic- C_α^* Phase. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. No.7. P. 077802-1–077802-4.
311. Isozaki T., Fujikawa T., Takezoe H., Fukuda A., Hagiwara T., Suzuki Y., and Kawamura I. Devil's staircase formed by competing interactions stabilizing the

- ferroelectric smectic- C^* phase and the antiferroelectric smectic- C_A^* phase in liquid crystalline binary mixtures. // Phys. Rev. B 1993. V. 48. No. 18. P. 13439-13450.
312. Jaradat S., Roberts N.W., Wang Y., Hirst L.S., and Gleeson H.F. Remarkably wide four-layer smectic phases in mixtures of liquid crystals and highly chiral dopants. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. No. 38. P. 3753-3761.
 313. Jaradat S., Brimicombe P.D., Southern C., Siemianowski S.D., DiMasi E., Osipov M., Pindak R., and Gleeson H.F. Unexpected field-induced phase transitions between ferrielectric and antiferroelectric liquid crystal structures. // Phys. Rev. E 2008. V. 77. No. 1. P. 010701(R)-1-010701(R)-4.
 314. Chandani A.D.L., Fukuda A., Kumar S., and Vij J.K. Discovery of a novel ferrielectric phase of five-layer periodicity in binary mixtures of chiral smectic liquid crystals exhibiting unusual reversed phase sequence. // Liq. Cryst. 2011. V. 38. No. 5. P. 663-668.
 315. Hamaneh M. B. and Taylor P. L. Long-Range Interlayer Interactions in Ferroelectric Liquid Crystals. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 16. P. 167801-1-167801-4.
 316. Hamaneh M. B. and Taylor P. L. Range of interlayer interactions in smectic-C liquid crystals. // 2007. V. 75. No. 1. P. 011703-1-011703-10.
 317. McCoy B.K., Lui Z.Q., Wang S.T., Pan L., Wang S., Nguyen H.T., Pindak R., and Huang C.C. Effect of doping on an unusual smectic- C_α^* -smectic- C_{F12}^* -smectic- C^* phase sequence. // Phys. Rev. E 2008. V. 77. No. 6. P. 061704-1-061704-10.
 318. Matkin L.S., Watson S.J., Gleeson H.F., Pindak R., Pitney J., Johnson P.M., Huang C.C., Barois P., Levelut A.-M., Srajer G, Pollman J., Goodby J.W., and Hird M. Resonant x-ray scattering study of the antiferroelectric and ferrielectric phases in liquid crystal devices. // Phys. Rev. E 2001. V. 64. No. 2. P. 021705-1-021705-6.
 319. Chandani A.D.L., Shtykov N.M., Panov V.P., Emelyanenko A.V., Fukuda A., and Vij J.K. Discrete flexoelectric polarizations and biaxial subphases with periodicities other than three and four layers in chiral smectic liquid crystals frustrated between ferroelectricity and antiferroelectricity. // Phys. Rev. E 2005. V. 72. No. 4. P. 041705-1-041705-13.
 320. Sandhya K.L., Fukuda A., and Vij J. K. Evolution of Subphases in a Prototype Binary Mixture System as Observed by Electric-Field-Induced Birefringence and Helical Pitch. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2009. V. 511. No. 1. P. 1506-1519.

321. Sandhya K.L., Vij J. K., Fukuda A., and Emelyanenko A. V. Degeneracy lifting near the frustration point due to long-range interaction forces and the resulting varieties of polar chiral tilted smectic phases. // *Liq. Cryst.* 2009. V. 36. No. 10-11. P. 1101-1118.
322. Raszewski Z., Kedzierski J., Rutkowska J., Piecek W., Perkowski P., Czuprynski K., Dabrowski R., Drzewinski W., Zielinski J., and Zmija J. Determination of molecular parameters of the MHPB(H)PBC and MHPB(F)PBC antiferroelectric liquid crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 366. P. 2459-2468.
323. Dolganov P.V. and Zhilin V.M. Unwinding of the antiferroelectric helix in an electric field. // *Phys. Rev. E* 2010. V. 81. No. 3. P. 051704-1–051704-5.
324. de Gennes P. G. Calcul de distorsion d'une structure cholesterique par un champ magnetique. // *Solid State. Comm.* 1968. V. 6. No. 3. P. 163-165.
325. Michelson A., Benguigui L., and Cabib D. Phenomenological theory of the polarized helicoidal smectic C phase. // *Phys. Rev. A* 1977. V. 16. No. 1. P. 394-401.
326. Takezoe H., Furuhashi K., Nakagiri T., Fukuda A., and Kuze E. Birefringence in the Sm A Phase and the Disappearance of Helicoidal Structure in the Sm C^* Phase Caused by an Electric Field in DOBAMBC. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1978. V. 17. No. 7. P. 1219-1224.
327. Пикин С.А., Инденбом В.Л. Термодинамические состояния и симметрия жидких кристаллов. // *УФН* 1978. Т. 125. № 6. С. 251-277.
328. Дмитриенко В.Е., Беляков В.А. О структуре киральных смектиков в электрическом поле. // *ЖЭТФ* 1980. Т. 78. Вып. 4. С. 1568-1578.
329. Kutnjak Z. Ferroelectric smectic- C^* liquid-crystal phase: Reexamination of the electric-field influence. // *Phys. Rev. E* 2004. V. 70. No. 6. P. 061704-1–061704-11.
330. Meyer R. B. Effects of electric and magnetic fields on the structure of cholesteric liquid crystals. // *Appl. Phys. Lett.* 1968. V. 12. No. 9. P. 281-282.
331. Rovšek B., Čepič M., and Žekš B. Devil's staircase and harmless staircase in the smectic- C_α^* phase in an electric field. // *Phys. Rev. E* 2004. V. 70. No. 4. P. 041706-1–041706-4.
332. Lagerwall J.P.F. Demonstration of the antiferroelectric aspect of the helical superstructures in Sm- C^* , Sm- C_α^* and Sm- C_A^* liquid crystals. // *Phys. Rev. E* 2005. V. 71. No. 5. P. 051703-1–051703-10.

333. Song J.-K., Fukuda Atsuo, and Vij J.K. Solitary wave propagation in antiferroelectric liquid crystal cells and the quadrupolar term in the interlayer interaction. // Phys. Rev. E 2007. V. 76. No. 1. P. 011708-1–011708-5.
334. Chaikin P.M. and Lubensky T.C. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995.
335. Aubry S., Gosso J.P., Abramovici G., Raimbault J.L., and Quemerais P. Effective discommensurations in the incommensurate ground-states of the extended Frenkel-Kontorowa models. // Physica B 1991. V. 47. No. 3. P. 461-497.
336. Sugimoto Yu, Torikai M., and Yamashita M. A Change of Structure and Discrete Soliton at Smectic C- α^* in an Electric Field. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2009. V. 511. No. 1. P. 1818-1829.
337. Orihara H., Naruse Y., Yagyu M., Fajar A., and Uto S. Electric-field-temperature phase diagram of and antiferroelectric liquid crystal. // Phys. Rev. E 2005. V. 72. No. 4. P. 040701(R)-1–040701(R)-4.
338. Dolganov P.V. and Zhilin V.M. Electric-field-induced transition from helical to planar smectic structures without helix unwinding. // Phys. Rev. E 2013. V. 87. No. 6. P. 062505-1–062505-4.
339. Conradi M., Mušević I., and Čepič M. Structure and dynamics of freely suspended film of the smectic- C_α^* phase in an external transverse electric field. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 6. P. 061705-1–061705-8.
340. Wang S.T., Han X.F., Liu Z.Q., McCoy B.K., and Huang C.C. Optical studies on the surface-induced tilted layers in freestanding films of two no-layer-shrinkage liquid crystal compounds. // Phys. Rev. E 2006. V. 74. No. 3. P. 031707-1–031707-6.
341. Pan LiDong, Barois P., Pindak R., Liu Z. Q., McCoy B.K., and Huang C. C. Resonant X-Ray Diffraction Study of an Unusually Large Phase Coexistence in Smectic Liquid-Crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. No. 3. P. 037801-1–037801-5.
342. Dolganov P.V., Zhilin V.M., Dolganov V.K., and Kats E.I. Field-induced transitions between multilayer phases of polar smectic liquid crystals. // Phys. Rev. E 2012. V. 86. No. 2. P. 020701(R)-1–020701(R)-4.
343. Osipov M.A. and Fukuda A. Molecular model for the anticlinic smectic C_A phase. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. No. 3. P. 3724-3735.

344. Dolganov P.V., Suzuki Y., and Fukuda A. Structural transitions in thin free-standing films of an antiferroelectric liquid crystal exhibiting the smectic- C_{α}^* phase in the bulk sample. // Phys. Rev. E 2002. V. 65. No. 3. P. 031702-1–031702-7.
345. Dolganov P.V., Demikhov E.I., Suzuki Y., and Fukuda A. Temperature- and Field-Induced Transitions in Free-Standing Films of Antiferroelectric Liquid Crystal. // ЖЭТФ 2002. Т. 122. № 4. С. 840-848.
346. Stoebe T. and Huang C. C. Physical properties of thin substrate-free liquid-crystal films. // Int. J. Mod. Phys. B 1995. V. 9. No. 18-19. P. 2285-2319.
347. Binder K., Phase Transitions and Critical Phenomena, под ред. С. Domb, J. T. Lebowitz (Academic, London, 1986), т. 8.
348. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1. 4-е изд. М.: Наука. Физматлит, 1995. 616 с.
349. Chao C.Y., Lo R., Wu P.J., Liu Y.H., Link D.R., MacLennan J.E., Clark N.A., Veum M., Huang C.C., and Ho J.T. Unusual Thickness-dependent Thermal Behaviour and Anticlinic Coupling in Chiral Smectic Free-standing Liquid-crystal Films. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. No. 18. P. 4048-4051.
350. Fera A., Opitz R., de Jeu W.H., Ostrovskii B.I., Schlauf D., and Bahr Ch. Structure of Freely Suspended Chiral Smectic Films as Determined by X-ray Reflectivity and Optical Ellipsometry. // Phys. Rev. E 2001. V. 64. No. 2. P. 021702-1–021702-8.
351. Goodby J.W., Waugh M.A., Stein S.M., Chin E., Pindak R., and Patel J.S. A new molecular ordering in helical liquid crystals. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. No. 21. P. 8119-8125.
352. Dolganov P.V., Goodby J.W., and Seed A. Optical reflectivity study of synclinic and anticlinic structures in thin freely suspended smectic films. // Eur. Phys. J. E 2000. V. 3. No. 1. P. 7-10.
353. Dolganov P.V., Cluzeau P., Joly G., Dolganov V.K., Gors C., and Nguyen T. Anticlinic-synclinic transitions in superthin free-standing smectic films. // Письма в ЖЭТФ 2004. Т. 80. № 4. С. 311-315.
354. Demikhov E.I. Dimensional croosover of the phase diagram in ferroelectric smectic free-standing films // Письма в ЖЭТФ 1995. Т. 61. № 11. С. 951-954.
355. Eremin A., Bohley C., and Stannarius R. C-director relaxation around a vortex of +1 in free-standing smectic-C films. // Eur. Phys. J. E 2006. V. 21. No. 1. P. 57-67.

356. Tweet D.J., Holyst R., Swanson B.D., Stragier H., and Sorensen L.B. X-ray determination of the molecular tilt and layer fluctuation profiles of freely suspended liquid-crystal films. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. No. 17. P. 2157-2160.
357. Holyst R. Landau-Peierls instability, x-ray-diffraction patterns, and surface freezing in thin smectic films. // Phys. Rev. A 1991. V. 44. No. 6. P. 3692-3709.
358. Dolganov P.V., Belov K.I., Dolganov V.K., Demikhov E.I., Bolotin B.M., and Kats E.I. Structures and orientational transitions in thin smectic films of tilted hexatic. // ЖЭТФ 2006. Т. 129. № 4. С. 700-709.
359. Demikhov E.I. and Dolganov V.K. Length scale dependence of chiral symmetry breaking in free-standing films of achiral smectic C . // Письма в ЖЭТФ 1996. Т. 64. № 1. С. 29-32.
360. Долганов П.В., Белов К.И., Долганов В.К. Двухстадийная кристаллизация на поверхности смектических наноплёнок. // Письма в ЖЭТФ 2011. Т. 93. № 12. С. 813-817.
361. Schuring H., Thieme C., and Stannarius R. Surface tensions of smectic liquid crystals. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. No. 2. P. 241-252.
362. Лебедев В. В., Муратов А. Р. Теория слабой кристаллизации плёнок. // ФТТ 1990. Т. 32. № 3. С. 837-840.
363. Chao C.Y., Chou C.F., Ho J.T., Hui S.W., Jin A.J., and Huang C.C. Nature of Layer-by-Layer Freezing in Free-Standing 4O.8 Films. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 13. P. 2750-2753.
364. Fera A., Ostrovskii B.I., Sentenac D., Samoilenko I., and de Jeu W.H. Layer-by-layer crystallization and the role of fluctuations in free standing smectic films. // Phys. Rev. E 1999. V. 60. No. 5. P. R5033-R5036.
365. Dolganov P.V., B.M. Bolotin, and Fukuda Atsuo. 2π - and π -walls in antiferroelectric Smectic- C_A^* and Smectic- C free-standing films. // Phys. Rev. E 2004. V. 70. No. 4. P. 041708-1–041708-6.
366. Dolganov P.V., Dolganov V.K., and Cluzeau P. Structure of π - and 2π -walls in smectic films. // Письма в ЖЭТФ 2012. Т. 96. № 5. С. 347-351.
367. Dolganov P.V., Dolganov V.K., and Cluzeau P. The effect of spontaneous polarization on two-dimensional elasticity of smectic liquid crystals. // ЖЭТФ 2013. Т. 145. № 6. С. 1209-1216.

368. Lu M.-H., Crandall K. A., and Rosenblatt C. Polarization-induced renormalization of the B_1 elastic modulus in a ferroelectric liquid crystal. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. No. 24. P. 3575-3578.
369. Lee J.-B., Pelcovits R. A., and Meyer R. B. Role of electrostatics in the texture of islands in free-standing ferroelectric liquid crystal films. // Phys. Rev. E 2007. V. 75. No. 5. P. 051701-1–051701-5.
370. Rosenblatt C.S., Pindak R., Clark N.A., and Meyer R.B. The parabolic focal conic: a new smectic A defect. // J. Phys. (Paris) 1977. V. 38. No. 9. P. 1105-1115.
371. Smalyukh I.I., Pratibha R., Lavrentovich O.D., and Madhusudana N.V. Free-standing films of twist grain boundary TGB_A and $UTGB_{C^*}$ liquid crystals studied by fluorescence confocal polarizing microscopy. // Liq. Cryst. 2003. V. 30. No. 8. P. 877-888.
372. Conradi M., Ziherl P., Sarlah A., and Muševič I. Colloids on free-standing smectic films. // Eur. Phys. J. E 2006. V. 20. No. 2. P. 231-236.
373. Harth K. and Stannarius R. Corona patterns around inclusions in freely suspended smectic films. // Eur. Phys. J. E 2009. V. 28. No. 3. P. 265-272.
374. Harasaki A., Schmitt J., and Wyant J.C. Improved Vertical-Scanning Interferometry. // Appl. Opt. 2000. V. 39. No. 13. P. 2107-2115.
375. Loudet J.C., Yodh A.G., and Pouligny B. Wetting and Contact Lines of Micrometer-Sized Ellipsoids. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. No. 1. P. 018304-1–018304-4.
376. Harth K., Schulz B., Bahr C., and Stannarius R. Atomic force microscopy of menisci of free-standing smectic films. // Soft Matter 2011. V. 7. No. 15. P. 7103-7111.
377. Harth K., Eremin A., and Stannarius R. A Gallery of Meniscus Patterns of Free-Standing Smectic Films. // Ferroelectrics 2012. V. 431. No. 1. P. 59-73.
378. Johnson D., Saupe A. Undulation instabilities in smectic C phases. // Phys. Rev. A 1977. V. 15. No. 5. P. 2079-2085.
379. Oswald P. and Pieranski P. Smectic and Columnar Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments. Boca Raton, USA: Taylor and Francis, 2005. 712 p.
380. Dolganov V.K., Demikhov E.I., Fouret R., and Gors C. Free-standing films above the bulk smectic-nematic-isotropic transitions. // Phys. Lett. A 1996. V. 220. No. 4-5. P. 242-246.

381. Poniewierski A., Oswald P., and Holyst R. Contact angle between smectic film and its meniscus. // *Langmuir* 2002. V. 18. No. 5. P. 1511-1517.
382. Долганов П.В., Нгуен Х.Т., Джоли Ж., Кац Е.И., Долганов В.К., Клузо Ф. Стабильность свободно подвешенных жидкокристаллических плёнок, измерение энергии взаимодействия поверхностей плёнок. // *ЖЭТФ* 2007. Т. 132. № 2. С. 756-764.
383. Dolganov P.V., Cluzeau P., Joly G., Dolganov V.K., Nguyen H.T. Interaction of surfaces in smectic membranes and their instability near thinning transitions. // *Phys. Rev. E* 2005. V. 72. No. 3. P. 031713-1-031713-5.
384. Oswald P., Picano F., and Caillier F. Dislocation loop dynamics in freestanding smectic films: The role of the disjoining pressure and of the finite permeability of the meniscus. // *Phys. Rev. E* 2003. V. 68. No. 6. P. 061701-1-061701-7.
385. Mach P., Huang C. C., Stoebe T., Wedell E. D., Nguyen T., De Jeu W. H., Guittard F., Naciri J., Shashindar R., Clark N., Jiang I. M., Kao F. J., Liu H., and H. Nohira H. Surface tension obtained from various smectic free-standing films: The molecular origin of surface tension. // *Langmuir* 1998. V. 14. No. 15. P. 4330-4341.
386. Veum M., Pettersen C., Mach P., Crowell P. A., and Huang C. C. Temperature variation of film tension measured by a vibrating membrane tensiometer. // *Phys. Rev. E* 2000. V. 61. No. 3. P. R2192-R2195.
387. Клеман М., Лаврентович О.Д. Введение в физику частично упорядоченных сред. / Пер. с англ. М.: Физматлит, 2007. 680 с.
388. Joly G., Anakkar A., and Nguyen H.T. Light induced shifts of ferroelectric mesophase transitions. // *Liq. Cryst.* 1999. V. 26. No. 8. P. 1251-1255.
389. Bougrioua F., Cluzeau P., Dolganov P., Joly G., Nguyen H.T., and Dolganov V.K. Light-Induced Layer by Layer Thickening in Photosensitive Liquid Crystal Membranes. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. No. 2. P. 027802-1-027802-4.
390. de Jeu W.H., Fera A., and Ostrovskii B.I. Thickening of a smectic membrane in an evanescent X-ray beam. // *Eur. Phys. J. E* 2004. V. 15. No. 1. P. 61-64.