

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Долганов Павел Владимирович

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ  
ДЕФЕКТЫ В ТОНКИХ СВОБОДНО ПОДВЕШЕННЫХ  
ПЛЕНКАХ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель —  
доктор физико-математических наук  
профессор ДЕМИХОВ Е.И.

ЧЕРНОГОЛОВКА

2003 г.

## Оглавление

<b>Введение</b>	4
<b>Глава 1. Методика экспериментальных исследований свободно подвешенных плёнок</b>	14
§1.1 Приготовление образцов	14
§1.2 Методика оптических измерений: отражение, микроскопия, исследования в электрическом и магнитном поле	17
§1.3 Используемые вещества	20
§1.4 Заключение	23
<b>Глава 2. Жидкокристаллические плёнки с антиклинной и синклинной структурой</b>	25
§2.1 Плёнки антисегнетоэлектрических жидких кристаллов	25
§2.2 Переход антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик в тонких плёнках	29
§2.3 $2\pi$ - и $\pi$ -стенки в тонких смектических плёнках	35
§2.4 Заключение	50
<b>Глава 3. Плёнки антисегнетоэлектрического жидкого кристалла при высокой температуре</b>	51
§3.1 Исследование перехода $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ методом поляризованного отражения	51
§3.2 Микроскопические исследования	59
§3.3 Ориентационные дефекты в плёнках	65
§3.4 Заключение	69
<b>Глава 4. Расчёт структуры субфаз и фазовых переходов в объёмных образцах и тонких плёнках</b>	71
§4.1 Метод расчёта структур и фазовых переходов	71
§4.2 Структура субфаз объёмных образцов	76
§4.2.1 Фазовая диаграмма для свободной энергии в виде $F = F_1 + F_2 + F_4$	76
§4.2.2 Фазовая диаграмма для свободной энергии в виде $F = F_0$ , $F = F_0 + F_6$ и $F = F_0 + F_4 + F_6$	79

§4.2.3 Влияние хиральности на структуру фаз	82
§4.2.4 Структуры с изменением модуля параметра порядка	83
§4.3 Тонкие плёнки антисегнетоэлектрического жидкого кристалла при высокой температуре	85
§4.4 Заключение	92
<b>Глава 5. Капли нематика и изотропной жидкости в смектических плёнках</b>	<b>93</b>
§5.1 Капли в смектических плёнках, ориентированных магнитным полем	93
§5.2 Самоорганизация капель, образующихся при освещении плёнки	104
§5.3 Заключение	112
<b>Заключение</b>	<b>113</b>
<b>Список литературы</b>	<b>114</b>

## Введение

### Актуальность темы диссертации.

Жидкие кристаллы (ЖК) состоят из анизотропных органических молекул [1]. В *нематических* ЖК (нематиках) молекулы одноосно ориентационно упорядочены. Единичный вектор, определяющий направление ориентации длинных осей молекул, называется директором  $\mathbf{n}$ . Направления  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  эквивалентны, отсюда, в частности, следует, что нематик не обладает спонтанной электрической поляризацией. *Смектические* фазы характеризуются одномерным слоевым упорядочением, фактически они представляют собой одномерные кристаллы. В смектической  $A$  ( $SmA$ ) фазе длинные оси молекул перпендикулярны плоскости слоёв. В смектической  $C$  ( $SmC$ ) фазе длинные оси наклонены по отношению к нормали на некоторый угол. Проекция осей на плоскость слоёв называется  $\mathbf{c}$ -директором. Угол наклона молекул  $\theta$  может рассматриваться как параметр порядка смектической  $C$  фазы. Таким образом, смектик  $C$  в направлении, перпендикулярном слоям, представляет собой одномерный кристалл, а в плоскости слоёв — двумерную ориентированную жидкость. Направление наклона молекул в различных слоях смектика  $C$  одно и то же (т.н. синклинная структура). В отличие от нематического  $\mathbf{n}$ -директора, двумерное поле  $\mathbf{c}$ -директора не обладает эквивалентностью направлений  $\mathbf{c}$  и  $-\mathbf{c}$ . Это, в частности, приводит к важным следствиям, связанным с типом и конфигурацией топологических дефектов в смектике.

ЖК могут быть образованы хиральными молекулами, то есть молекулами, не совпадающими со своим зеркальным отражением. Это приводит к существенным изменениям свойств ЖК. Фазы, образованные хиральными молекулами, обычно обозначают звёздочкой (например  $SmC^*$ ). Для смектических фаз эффект хиральности заключается в следующем. Направление плоскости наклона молекул поворачивается от слоя к слою, т.е. образуется спиральная структура. Как было показано Мейером и др. [2], хиральность приводит также к электрической поляризации, перпендикулярной плоскости наклона молекул. Шаг спирали в  $SmC^*$  фазе составляет обычно порядка нескольких сотен нанометров, поэтому объёмные образцы, толщина которых значительно больше шага спирали, не обладают спонтанной поляризацией в отсутствие электрического поля. Образцы малых размеров (меньше шага спирали),

тонкие плёнки обладают спонтанной поляризацией. В 1989 году была открыта антисегнетоэлектрическая фаза  $\text{Sm}C_A^*$  [3]. В этой фазе молекулы в соседних слоях наклонены в противоположные стороны (т.н. антиклинная структура). На эту двуслойную ячейку также накладывается спираль с шагом, составляющим несколько сотен нанометров. Вскоре [4] были открыты другие фазы ( $\text{Sm}C_\alpha^*$ ,  $\text{Sm}C_{FI1}^*$ ,  $\text{Sm}C_{FI2}^*$ ). Они образуются, как правило, в сравнительно узком температурном интервале. Структура этих фаз была определена лишь в последние годы [5–9].  $\text{Sm}C_\alpha^*$  фаза имеет непланарную спиральную структуру с шагом, составляющим несколько молекулярных слоёв. Сегнетоэлектрическая фаза  $\text{Sm}C_{FI1}^*$  обладает трёхслойной элементарной ячейкой, фаза  $\text{Sm}C_{FI2}^*$  имеет период, равный четырём слоям.

Кроме того, существует другой класс ЖК со слоевым упорядочением, так называемые гексатические фазы или гексатики [10, 11]. Они характеризуются особым типом упорядочения в плоскости слоёв — ориентационно упорядоченными связями (bond orientational order). Направление связей между молекулами сохраняется на далёких расстояниях. Существование таких фаз было предсказано в связи с двумерной теорией плавления [12]. Для структур с гексатическим упорядочением характерна дифракционная картина шестого порядка [13, 14]. Помимо гексатической фазы  $\text{Sm}B$ , в которой молекулы перпендикулярны смектическим слоям, также существуют фазы с ориентационным упорядочением связей с наклонёнными в плоскости слоёв молекулами ( $\text{Sm}F$ ,  $\text{Sm}I$ ,  $\text{Sm}L$ ).

Смектические ЖК могут образовывать тонкие свободно подвешенные плёнки. Такие плёнки наблюдались Фриделем ещё в 20-х годах XX века [15]. Их существование приводилось в качестве одного из доказательств слоистой структуры смектиков. Смектические слои в плёнках параллельны двум границам ЖК с воздухом, которые являются плоскими, т.к. упругость слоёв и поверхностное натяжение стремятся уменьшить площадь поверхности. Толщина плёнок может составлять от двух до нескольких тысяч смектических слоёв. Плёнки, состоящие из более чем сотни слоёв, могут рассматриваться как объёмные системы. Тонкие плёнки по поведению часто приближаются к двумерным системам. Высокое совершенство свободно подвешенных плёнок позволяет получать и исследовать монодоменные образцы в широком интервале толщин. В настоящее время не удаётся получить неорганические плёнки таких же размеров аналогичного качества. Благодаря высокому качеству плёнки

являются очень удобными объектами для исследований. Можно отметить, например, что окончательное подтверждение структуры антисегнетоэлектрической фазы было получено при исследовании тонких свободно подвешенных плёнок [16]. Эксперименты по определению структуры субфаз [5, 7, 8] также проводились на свободно подвешенных плёнках. В отличие от образцов в кюветах, для полной ориентации молекул в которых в ряде случаев могут требоваться достаточно сильные поля, ориентация плоскости наклона молекул хиральных ЖК может быть осуществлена значительно более слабым электрическим полем (менее 1 В/мм). Тот факт, что плоскость слоёв представляет собой в ряде случаев двумерную ориентированную жидкость, делает плёнки весьма удобной модельной системой для исследования различных явлений в двумерных системах. Дополнительным преимуществом является отсутствие влияния подложки на структуру. Свойства и эффекты, вызванные наличием поверхности, связанные с пониженной размерностью системы, размерные эффекты чрезвычайно широко исследуются в плёнках.

Важным свойством свободно подвешенных плёнок является то, что свободная поверхность может стабилизировать более упорядоченную фазу, которая в объёмных образцах наблюдается при более низких температурах или не наблюдается вовсе. Такое поведение противоположно поведению твёрдых тел, в которых поверхность приводит к уменьшению упорядочения и поверхностному плавлению [17]. Поверхностное замораживание флуктуаций смектического слоевого порядка [18] приводит к тому, что смектические плёнки существуют выше температуры объёмного фазового перехода в структуру без смектического упорядочения (нематик, изотропную жидкость). Одним из интересных проявлений являются послойные переходы утоньшения, при которых толщина плёнки при нагреве скачком уменьшается на один или несколько молекулярных слоёв [19–21]. Эффекты поверхностного упорядочения также играют существенную роль для перехода из  $SmA$  в фазы с наклонёнными молекулами. Тонкие плёнки сегнетоэлектрика с синклинным упорядочением исследуются уже достаточно давно [22, 23]. К настоящему времени надёжно установлено, что в веществах с фазовым переходом  $SmC^* - SmA$  свободная поверхность индуцирует наклон молекул в поверхностных слоях [16, 18, 22–25] и приводит к сдвигу перехода в тонких плёнках в высокотемпературную область.

В плёнках были обнаружены гексатические фазы с ориентационно-

упорядоченными связями. Для переходов в эти фазы из  $SmA$  поверхностное упорядочение и эффекты ограниченных размеров также являются существенными. В отличие от перехода  $SmC^*-SmA$  в данном случае наблюдались послойные переходы в тонких плёнках в гексатик [26, 27] и в кристаллические фазы [27, 28].

Тонкие плёнки антисегнетоэлектрических ЖК исследовались меньше. Проведены исследования тонких плёнок  $SmC_A^*$  с использованием оптического микроскопа [29–31]. Было показано, что тонкие плёнки в отличие от объёмного образца обладают электрической поляризацией, обнаружены эффекты, связанные с чётностью числа слоёв. В плёнках с чётным числом слоёв поляризация параллельна плоскости наклона молекул, в плёнках с нечётным числом слоёв перпендикулярна плоскости наклона молекул; обнаружен различный характер флуктуаций и релаксации поля  $c$ -директора в плёнках с чётным и нечётным числом слоёв и т.д. Важный комплекс проблем связан с топологическими дефектами в двумерной системе. В тонких плёнках с антиклинной структурой исследовались линейные ориентационные дефекты молекулярного поля  $c$ -директора, из динамики релаксации дефектов были определены ряд соотношений между константами ориентационной вязкости, упругости и поляризации плёнок [31].

В то же время большой комплекс вопросов остаётся неисследованным или изученным крайне слабо. В первую очередь это касается структур с антиклинным и непланарным упорядочением молекул и фазовых переходов между ними. До начала выполнения настоящей работы практически не проводились исследования субфаз в тонких плёнках, не была измерена величина параметра порядка в тонких плёнках антисегнетоэлектрика. Также до конца не ясна ситуация относительно перехода между антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фазами в тонких плёнках. Были получены данные, указывающие как на сдвиг перехода в высокотемпературную область, аналогично другим переходам в ЖК [16], так и в низкотемпературную область [29, 32]. Сложное поведение может быть связано с тем, что переход антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик происходит с участием конкурирующих межслоевых взаимодействий; в тонких плёнках часть из них отсутствует для поверхностных слоёв, что может привести к сложной картине переходов. Что касается фазы  $SmC_\alpha^*$ , численные расчёты показывают, что влияние поверхности и эффект ограниченных размеров могут привести к образованию в тонких плёнках при высокой температуре планарных структур [33]. Это, однако не

является обязательным, так, при определённых значениях расчётных параметров непланарные структуры типа  $\text{SmC}_\alpha^*$  могут образовываться в сравнительно тонких плёнках даже при отсутствии фазы  $\text{SmC}_\alpha^*$  в объёмном образце [34]. Многие вопросы, касающиеся ориентационных дефектов в плёнках, не прояснены. Например, не были изучены линейные дефекты в плёнках неполярных  $\text{SmC}$  структур. Это связано с тем, что для таких исследований необходимо ориентировать  $\mathbf{c}$ -директор в плёнке, но это не удавалось сделать электрическим полем.

Таким образом, за последние два десятилетия проведено большое число исследований и получена существенная информация о свободно подвешенных плёнках  $\text{SmA}$ , гексатиках, послойных переходах, переходах утоньшения. Хорошо исследованы сегнетоэлектрические  $\text{SmC}^*$  плёнки. В то же время плёнки с антиклинным упорядочением исследованы существенно меньше. Фазовые переходы с участием субфаз ( $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ ,  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_{FI}^*-\text{SmC}^*$ ) в плёнках практически не исследовались. Более того, фундаментальная наклонная фаза — смектик  $C$  исследовалась, как правило, в неориентированных свободно подвешенных плёнках.

В последние годы исследования объёмных образцов смектических ЖК с непланарным и антиклинным межслоевым упорядочением были одним из наиболее актуальных направлений изучения ЖК. Это связано с рядом причин. Во-первых, эти фазы обладают необычной для ЖК структурой. В течение долгого времени характер упорядочения в этих фазах не удавалось определить. Для описания образования таких фаз были разработаны различные теории, включающие фрустрационные взаимодействия между слоями. В первой модели типа Изинга [4, 35–37] структура субфаз характеризовалась либо синклинным, либо антиклинным упорядочением молекул в элементарной ячейке. Предположение о планарном упорядочении молекул было основано на известной структуре фаз  $\text{SmC}^*$  и  $\text{SmC}_A^*$ , в которых ориентация молекул в соседних слоях практически копланарная. Фрустрационное взаимодействие между слоями, предполагаемое в этой модели, могло привести к различным последовательностям синклинных и антиклинных ориентаций молекул в элементарной ячейке, т.н. devil's staircase. Несоответствие планарной модели экспериментальным данным привело к разработке т.н. разупорядоченной модели Изинга. Модель второго типа [38–40] основана на рассмотрении короткошаговых мод. В этой полуфеноменологической модели неоднородная по объёму часть



свободной энергии выбирается в виде серии гармонических функций, соответствующих короткошаговым флуктуационным модам. Третья модель [33, 34, 41, 42] основана на использовании для описания структуры субфаз двухкомпонентного параметра порядка  $\xi$  (двумерного вектора), который является однородным в плоскости каждого слоя, и на антиклинном взаимодействии молекул через один слой (ANNIXY-модель, от Antiferroelectric Next-Nearest Neighbour Interaction XY-model). Антиклинные взаимодействия через один слой приводят к фрустрациям и к образованию соизмеримых или несоизмеримых с толщиной смектического слоя структур.

Интерес к изучению полярных смектических фаз не в последнюю очередь связан с их чрезвычайно широким потенциалом для практических применений. Был обнаружен ряд электрооптических эффектов в  $SmC_A^*$  и субфазах, переходы в электрическом поле между различными фазами, которые перспективны в практических приложениях. Наличие у слоёв электрической поляризации делает хиральные смектики перспективными для использования в устройствах, основанных на переориентации молекул электрическим полем. Потенциально по многим характеристикам дисплеи на смектических ЖК превосходят существующие модели.

В последние годы большой интерес вызывают исследования межчастичного взаимодействия и структурного упорядочения в системах с частицами больших размеров [43–48]. Всевозможные явления в них происходят в реальном для человеческого восприятия пространственно-временном масштабе, поэтому они могут быть модельными системами для классической физики конденсированного состояния. В последние годы было показано, что макроскопические частицы (микронных и более размеров), не создающие дальнедействующих электрических и магнитных полей, могут тем не менее эффективно взаимодействовать на расстояниях, соизмеримых и существенно превышающих размеры частиц. Эти взаимодействия могут привести к нетривиальному коллективному поведению частиц, их структурной самоорганизации и кристаллизации с образованием макроскопических кристаллов из больших частиц.

В жидких кристаллах межчастичные взаимодействия связаны с нарушением равновесного ориентационного упорядочения окружающей среды. Жёсткая ориентация молекул на границе частицы приводит к упругой деформации молекулярного поля жидкого кристалла и возникновению вблизи включений топологических дефектов молекулярного поля. Свободно подвешенные плёнки смектика  $C$  идеально

подходят для исследования взаимодействий и упорядочения включений в двумерной геометрии. В последние годы было проведено большое число теоретических исследований включений в ЖК как для объёмных образцов, так и для плёнок [43, 45, 49–57]. Не все из теоретически предсказанных конфигураций молекулярного поля в плёнках наблюдались экспериментально. В частности, это может быть связано с тем, что до настоящего времени не были проведены исследования включений в ориентированных плёнках.

Цель настоящей диссертационной работы — оптические исследования структур, образующихся в тонких свободно подвешенных плёнках смектических жидких кристаллов с антиклинной и синклинной ориентацией молекул. Основные задачи можно сформулировать следующим образом:

– Исследование ориентационного упорядочения в тонких плёнках с антиклинной структурой, его зависимости от температуры и толщины плёнки.

– Исследование фазовых переходов между фундаментальными фазами ( $SmC_A^*$ ,  $SmC^*$ ,  $SmA$ ) и субфазами ( $SmC_\alpha^*$ ,  $SmC_{FI}^*$ ) в тонких плёнках, влияния поверхности на структуру и фазовые переходы. Определение типа структур, образующихся в тонких плёнках, зависимости температур переходов от толщины плёнки.

– Исследование линейных ориентационных дефектов в плёнках с синклинной и антиклинной структурой. Исследование связи структуры дефекта с характеристиками ЖК, определение двумерных упругих констант.

– Описание структур и фазовых переходов в тонких плёнках с использованием дискретной феноменологической теории Ландау. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

– Изучение взаимодействия, упорядочения и ориентации дефектов и включений (капель нематика, изотропной жидкости) в смектических плёнках.

Были получены следующие основные результаты:

1. Впервые измерена оптическая анизотропия поляризованного отражения от сверхтонких плёнок антисегнетоэлектрического жидкого кристалла, определена температурная зависимость модуля параметра порядка в плёнках различной толщины.

2. Обнаружено, что переход  $\text{Sm}C_A^*-\text{Sm}C_\alpha^*-\text{Sm}A$  в тонких плёнках заменяется переходами между планарными структурами. Переходы происходят с изменением на  $90^\circ$  направления электрической поляризации: поперечная-продольная-поперечная поляризация в плёнках с нечётным числом смектических слоёв, продольная-поперечная-продольная в плёнках с чётным числом смектических слоёв.
3. Исследован переход из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую ( $\text{Sm}C_A^*-\text{Sm}C_{FI}^*-\text{Sm}C^*$ ) в сверхтонких плёнках (2–7 молекулярных слоёв). Температуры переходов в синклинную структуру увеличиваются с уменьшением толщины плёнки.
4. Впервые исследованы линейные ориентационные дефекты ( $2\pi$ - и  $\pi$ -стенки) в тонких свободно подвешенных плёнках в магнитном поле. Обнаружено, что структура дефектов зависит от их ориентации относительно направления поля, что связано с различием величин двумерных упругих констант. Впервые определена анизотропия констант двумерной ориентационной упругости в антиклинной и  $\text{Sm}C$  структурах.
5. Исследованы электрооптические и магнитооптические эффекты в тонких плёнках, связанные с волной переключения ориентации  $\mathbf{c}$ -директора в магнитном поле и коллективной переориентацией  $\mathbf{c}$ -директора в электрическом поле.
6. Проведены расчёты структур объёмных образцов и тонких плёнок полярных жидких кристаллов. Впервые расчёты проведены с минимизацией свободной энергии по фазе и модулю двухкомпонентного параметра порядка. Показано, что сегнетиэлектрическая  $\text{Sm}C_{FI}^*$  структура образована изменением от слоя к слою как фазы, так и модуля параметра порядка. В расчётах получена последовательность структур, соответствующая наблюдаемой в эксперименте.
7. Исследовано взаимодействие капель высокотемпературной фазы (нематик) в ориентированных магнитным полем плёнках. Наблюдалось образование одномерных и двумерных структур из капель нематика и изотропной жидкости.

### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и списка работ автора по теме диссертации.

В первой главе даётся обзор экспериментальных методик, использованных в работе, а также приводятся сведения об использованных веществах.

Во второй главе описаны эксперименты по исследованию плёнок антисегнетоэлектрического жидкого кристалла, изучению перехода антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик в тонких плёнках. Приводятся результаты исследований линейных дефектов в плёнках антисегнетоэлектрика и неполярного  $SmC$  жидкого кристалла.

В третьей главе описаны результаты исследований плёнок антисегнетоэлектрика при высокой температуре. Проведено исследование перехода  $SmC_A^* - SmC_\alpha^* - SmA$  в тонких плёнках, определена толщинная зависимость температур перехода. Изучены структуры, образующиеся при высокой температуре и наблюдающиеся в этих структурах ориентационные дефекты.

В четвёртой главе приведены результаты расчёта структур смектических фаз в объёмных образцах и тонких плёнках с использованием теории фазовых переходов Ландау. Впервые проведены расчёты с минимизацией свободной энергии как по фазе, так и по модулю двухкомпонентного параметра порядка. Исследованы фазовые переходы и структуры, образующиеся в плёнках при высоких температурах. Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными наблюдениями.

В пятой главе описаны эксперименты по исследованию поведения капель высоко-температурной фазы (нематика или изотропной жидкости) в плёнках смектического ЖК. Наблюдалось образование капель при нагреве, а также при освещении плёнки с примесью красителя. Изучена самоорганизация капель и образование различных одномерных и двумерных структур.

### **Практическая ценность результатов**

Модификация структур полярных смектических фаз в тонких плёнках и сдвиг фазовых переходов, вызванный поверхностью, важны для понимания поведения смектических ЖК в ячейках вблизи поверхности, что существенно для различного типа электрооптических эффектов. Разработан метод измерения характеристик плёнки (константы ориентационной упругости, вязкости, поляризации) по структуре и динамике линейных ориентационных дефектов. Возможность определения этих

характеристик важна в практических применениях ЖК, например, при создании устройств, основанных на переориентации ЖК во внешних полях.

**Апробация результатов работы.**

Основные результаты работы докладывались на

- Научной конференции Московского физико-технического института (Черноголовка, 2000г, 2002г)
- Московском семинаре по жидким кристаллам (Институт кристаллографии РАН, Москва, 2001г.)
- Семинаре в университете Шиншу (г. Уэда, Япония, 2001г.)
- Семинаре в Университете Осака (Япония, 2001г.)
- VII Европейской конференции по жидким кристаллам (г. Хака, Испания, 2003г.)
- XVI Европейской конференции по химии межфазных поверхностей (г. Владимир, 2003г.)
- X Международной конференции по оптике жидких кристаллов (г. Ассау, Франция, 2003г.)
- научных семинарах Института физики твёрдого тела РАН.

По теме диссертации опубликовано шесть печатных работ. Список публикаций приведён в конце диссертации.

Работа выполнена в Лаборатории спектроскопии молекулярных структур Института физики твёрдого тела РАН.

## ГЛАВА 1

# Методика исследований свободно подвешенных плёнок

### §1.1 Приготовление образцов

Как уже упоминалось, в свободно подвешенной плёнке смектические слои параллельны границе ЖК с воздухом (рис. 1.1). В отличие от кювет, используемых для объёмных образцов, ячейка для плёнок поддерживает только край плёнки или мениск (рис. 1.2а). В экспериментах использовались ячейки двух типов (рис. 1.2). Ячейка первого типа (рис. 1.2б) представляла собой стеклянную пластину толщиной 1 мм с вырезанным в ней конусообразным отверстием диаметром 3–9 мм. Плёнки готовились на стороне пластины с отверстием меньшего диаметра. В экспериментах с использованием электрического поля рядом с отверстием располагались тонкие металлические электроды. С их помощью к образцу можно было приложить электрическое поле в различных направлениях. Электродами могли служить тонкие полоски фольги, которые приклеивались к пластине, либо электроды могли быть напылены на поверхность пластины. Ячейка второго типа (рис. 1.2с) представляла собой раздвижную прямоугольную рамку [58, 59]. Две длинные боковые стороны рамки изготавливались из тефлона, торцевые стороны рамки были металлическими. Две или одна из торцевых сторон могли приводиться в движение, например, с помощью микрометрического винта, что позволяло менять продольный размер рамки. Торцевые металлические стороны служили также электродами, с помощью которых к образцу прикладывалось электрическое поле.

При использовании ячейки первого типа плёнка готовилась хорошо известным способом [58, 60]. На один из торцевых концов металлической или стеклянной полоски наносилось небольшое количество ЖК вещества при температуре, соответствующей смектической или изотропной фазе объёмного образца. Затем этой полоской проводили по пластине через отверстие. Получившаяся плёнка обычно была неоднородной по толщине. Выдержка плёнки при постоянной температуре в течение небольшого времени (около часа) приводила, как правило, к гомогенизации толщины плёнки.

При использовании ячейки второго типа на торцевые стороны рамки, вплотную придвинутые друг к другу, наносилось ЖК вещество. Температура соответствовала смектической фазе в объёмном образце. После этого рамка плавно раздвигалась, при этом в промежутке образовывалась плёнка.

Для получения плёнки с определённым числом слоёв в ряде случаев использовался т.н. метод послойного утоньшения. Этот метод основан на эффекте утоньшения смектических плёнок выше температуры объёмного фазового перехода в структуру без слоевого упорядочения [19–21]. Свободно подвешенные смектические плёнки остаются стабильными при нагреве выше объёмного фазового перехода, причём область стабильности тем выше, чем меньше толщина плёнки. Поэтому при нагреве толстой плёнки от температуры, соответствующей смектической фазе объёмного образца, она претерпевает переходы, при которых её толщина скачком уменьшается на один или несколько молекулярных слоёв. Таким образом, приготовив толстую плёнку и нагревая её, можно было после нескольких утоньшений получить плёнку нужной толщины. При достижении необходимой толщины нагрев плёнки прекращался и эксперимент проводился с полученной плёнкой.

Каждая из разновидностей экспериментальной ячейки обладала своими преимуществами и недостатками. При использовании ячейки первого типа направление электрического поля в плоскости плёнки можно было изменять на  $90^\circ$ , в то время как ячейка второго типа допускала изменение направления поля только на  $180^\circ$ . Однако ячейка второго типа была удобнее в том отношении, что с её помощью на некоторых веществах плёнки готовились значительно легче, чем с использованием ячейки первого типа. Кроме того, возможность изменять размеры рабочей части рамки уже после приготовления плёнки позволяла в некоторых пределах изменять её толщину. Так, увеличив площадь плёнки, можно было получить в ней участки меньшей толщины, которые при определённых условиях увеличивались и занимали всю площадь плёнки. Напротив, при резком уменьшении площади плёнки в ней как правило появлялись участки большей толщины, которые могли разрастаться и заполнить всю плёнку.

Толщина плёнки (точнее, число слоёв  $N$  в ней) определялась по интенсивности отражения нормально падающего света [58, 61, 62]. Эта интенсивность зависит от

толщины плёнки и от показателя преломления  $n$  в плоскости плёнки и равна [62]

$$I = \frac{(n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi nNd/\lambda)}{4n^2 + (n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi nNd/\lambda)} \quad , \quad (1.1)$$

где  $d$ — толщина смектического слоя,  $\lambda$ — длина волны света в вакууме. Для тонких плёнок ( $N \leq 10$ ) это выражение можно упростить:

$$I \approx (\pi Nd(n^2 - 1)/\lambda)^2. \quad (1.2)$$

Таким образом, для тонких плёнок интенсивность отражения пропорциональна  $N^2$ . Это позволяет с уверенностью определить число слоёв в тонкой плёнке, приготовив несколько тонких плёнок различной толщины и сравнивая отношение интенсивностей отражения света при фиксированной длине волны с отношением квадратов целых чисел. Для толстых плёнок ( $N \geq 30$ ) измерялся спектр отражения света и число слоёв определялось по положению минимумов или максимумов отражения. Для плёнок промежуточной толщины ( $10 < N < 30$ ) число слоёв определялось из отношения интенсивности в максимуме отражения для толстой плёнки ( $N > 30$ ) к интенсивности отражения плёнки. Кроме того, число слоёв в достаточно толстой плёнке может быть определено путём измерения спектра отражения и сравнения этого спектра с расчётным (1.1).

## §1.2 Методика оптических измерений: отражение, микроскопия, исследования в электрическом и магнитном поле

В исследованиях плёнок использовался комплекс экспериментальных методик. Схема установки измерения интенсивности отражения линейно поляризованного света показана на рис. 1.3. Образец помещался в термостатированную оболочку (ТУ). Линейно поляризованный свет от лампы накаливания падал на свободно подвешенную жидкокристаллическую плёнку перпендикулярно плоскости смектических слоёв. Измерялась интенсивность света, отражённого назад. После монохроматора отражённый свет регистрировался при помощи ФЭУ, сигнал с выхода ФЭУ попадал на усилитель постоянного тока, а затем обрабатывался и выводился на экран компьютера. Интенсивность отражения света (1.1) зависит от показателя преломления  $n$  в плоскости плёнки. В фазе с наклонными молекулами



для направления, перпендикулярного **c**-директору, показатель преломления равен обыкновенному показателю преломления  $n_o$ . Показатель преломления для направления, параллельного **c**-директору, определяется формулой [62, 63]

$$n_c = \frac{n_e n_o}{(n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}. \quad (1.3)$$

Здесь  $n_e$  — аномальный показатель преломления,  $\theta$  — угол наклона молекул. Так как показатель преломления больше для направления, параллельного **c**-директору, интенсивность отражения будет зависеть от ориентации плоскости наклона молекул по отношению к направлению поляризации падающего света; измеряя интенсивности отражения для различных поляризаций, можно определить ориентацию плоскости наклона молекул в плёнке. Экспериментальная методика позволяла регистрировать различие интенсивностей при двух направлениях поляризации света вплоть до  $10^{-3}$ , фазовые переходы и переходы переориентации в сверхтонких плёнках. Измерение интенсивностей для различных поляризаций позволило определить оптическую анизотропию плёнки, средний угол наклона молекул в плёнке, т.е. среднее значение параметра порядка.

Параллельно с измерениями отражения проводились исследования плёнок с использованием оптического микроскопа. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.4. Большинство исследований проводилось в отражённом свете; изображение регистрировалось с помощью цифровой камеры и передавалось в компьютер. Интенсивность отражения зависит от ориентации **c**-директора относительно направления поляризации света. Исследования проводились либо в скрещенных поляризаторах, либо в т.н. технике деполяризованного отражения. При наблюдении тонких плёнок в скрещенных поляризаторах участки, соответствующие ориентации **c**-директора параллельно одному из поляризаторов, выглядят тёмными. Интенсивность пропущенного света максимальна для направления **c**-директора под углом  $45^\circ$  к поляризаторам. Из-за того, что в ряде случаев исследовались тонкие плёнки, интенсивность отражения от которых в скрещенных поляризаторах мала, использовалась также техника деполяризованного отражения, сущность которой заключается в следующем. Из-за анизотропии показателя преломления в плоскости плёнки (1.3) направление плоскости поляризации отражённого света слегка поворачивается по сравнению с падающим светом по направлению к **c** [29]. Поэтому при слегка раскрещенных поляризаторе и анализаторе участки образца с ориентацией

*c*-директора во взаимно перпендикулярных направлениях ( $+45^\circ$  и  $-45^\circ$  по отношению к поляризатору) выглядят как тёмные и светлые участки. Использование этого метода, во-первых, позволяет различить участки образца с такой ориентацией, которые в скрещенных поляризаторах выглядят одинаково, а во-вторых при таких наблюдениях контрастность изображения при одном и том же количестве света, прошедшем через анализатор, может быть на порядок больше, чем при наблюдениях в скрещенных поляризаторах. При малых интенсивностях отражённого света или при высокой температуре, когда анизотропия в плоскости плёнки мала, проводились исследования с использованием деполаризованного отражения. Однако, например, для изучения внутренней структуры ориентационных дефектов необходимо было проводить исследования в скрещенных поляризаторах. Экспериментальная установка позволяла также измерять интенсивности отражения монохроматического света от плёнки, что в частности, давало возможность определить толщину плёнки.

Конструкция экспериментальной установки, термостатирующего устройства и ячейки позволяла проводить измерения во внешнем электрическом или магнитном поле. Электрическое поле прикладывалось к плёнке в её плоскости с помощью электродов (см. рис. 1.2). Направление электрического поля в плоскости плёнки можно было изменять на  $180^\circ$  или на  $90^\circ$ . Использование магнитного поля позволило исследовать неполярные плёнки смектика *C* и наблюдать ориентационные дефекты, которые не могут существовать в электрическом поле. Магнитное поле создавалось парой постоянных магнитов, величина поля составляла 1–3,5 кЭ. Геометрия экспериментальной ячейки показана на рис. 1.5. Направление поля относительно плоскости плёнки могло изменяться как поворотом образца, так и поворотом магнитов в плоскости *yz*.

### §1.3 Используемые вещества

В работе исследовались вещества, обладающие жидкокристаллическими фазами  $SmC$ ,  $SmC^*$ ,  $SmC_A^*$ ,  $SmC_\alpha^*$ ,  $SmC_{FI}^*$ . Химические формулы веществ и температуры переходов между ЖК фазами в объёмных образцах приведены на рисунке 1.6. Большая часть исследований антисегнетоэлектрической фазы в плёнках, а также исследования плёнок антисегнетоэлектрика при высокой

температуре и перехода  $SmC_A^* - SmC_\alpha^* - SmA$  были проведены на веществе 4-(1-трифторметилгептилоксикарбонил)фенил 4'-октилбифенил-4-карбоксилат (TFMHPBC) [4].

Исследования перехода сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик в тонких плёнках были проведены на двух веществах 4-(1-метилгептилоксикарбонил)-3-фторфенил-4-фенилкарбонил 4'-додеканоксифенил-4-карбоксилат (12FC7) и [4-(1-метилоктилоксикарбонил)бифенил]-4'-тетрадеканоксифенил 4-ацетилкарбоксилат (14p1m7). В обоих веществах в объёмном образце между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами наблюдается фаза  $SmC_{FI}^*$ . Такая ситуация типична для полярных жидких кристаллов [4].

Исследования линейных ориентационных дефектов ( $2\pi$ -стенок) в нехиральном смектике  $C$  проводилось на веществе 4-гексил-4'-гексилокси-2'-гидроксибензальанилин (6ГГБ). Дефекты в полярных структурах ( $SmC_A^*$ ) исследовались в TFMHPBC, а также в 12FC7.

Исследование образования и поведения капель высокотемпературной фазы в смектических плёнках проводилось на веществах ундецилоксибензойная кислота (УДОБА) и 2-гидрокси-4-гептилоксибензилиден-4-октиланилин (7ГОб). В исследованиях индуцированной каплями деформации  $c$ -директора использовалось вещество с большой анизотропией в плоскости смектических слоёв, обладающее переходом из наклонной смектической  $C$  фазы в нематик (УДОБА). Наблюдение капель, индуцированных светом, проводилось на смеси смектического жидкокристаллического вещества 7ГОб и азокрасителя [4-(4-этилфенилазо)фенил]нониламмин (Азо4) [64].

## §1.4 Заключение

Оптическими исследованиями тонких свободно подвешенных плёнок занимаются во многих научных центрах и университетах США, Франции, Германии, Японии и других стран. Трудности экспериментального характера исследований структуры и фазовых переходов в сверхтонких плёнках ограничивает число экспериментальных методик. В основном используется два типа: микроскопия и эллипсометрия или поляризованное отражение. Совокупность двух типов методик помимо исследований, представленных в настоящей работе, применяется также в Университете Миннесота,

США. Использование магнитного поля (наряду с электрическим) при изучении тонких свободно подвешенных плёнок проводится в настоящее время только в ИФТТ РАН.

Совокупность использованных в настоящей работе экспериментальных методик позволяет определять типы структур, образующиеся в тонких плёнках, направление поляризации по отношению к плоскости наклона молекул, непосредственно наблюдать переходы между различными структурами в плёнках, измерить величину параметра порядка в тонких плёнках, исследовать свойства ориентационных дефектов, наблюдать образование частиц высокотемпературной фазы с топологическими дефектами, исследовать их взаимодействие и самоорганизацию.

## ГЛАВА 2

# Жидкокристаллические плёнки с антиклинной и синклинной структурой

Данная глава посвящена оптическим исследованиям сверхтонких плёнок с синклинной и антиклинной структурой. Методами оптической микроскопии и измерения поляризованного отражения исследованы плёнки в антисегнетоэлектрической фазе, проведены исследования перехода антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик в сверхтонких плёнках. Исследованы линейные ориентационные дефекты в плёнках антисегнетоэлектрика и неполярного смектика *C*.

### §2.1 Плёнки антисегнетоэлектрических жидких кристаллов

Информация об анизотропии сверхтонких плёнок и направлении поляризации относительно плоскости наклона молекул получена из измерений отражения линейно поляризованного света от плёнок в электрическом поле. На рисунке 2.1 приведены интенсивности отражения света двух поляризаций: параллельной ( $I_{\parallel}$ ) и перпендикулярной ( $I_{\perp}$ ) направлению электрического поля. Поведение плёнок с чётным и нечётным числом слоёв в электрическом поле различно. Для плёнок с нечётным числом слоёв интенсивность отражения больше для света, поляризованного перпендикулярно направлению электрического поля ( $I_{\perp} > I_{\parallel}$ ). Плёнки с чётным числом слоёв ведут себя противоположным образом ( $I_{\perp} < I_{\parallel}$ ). Так как интенсивность отражения для тонких плёнок тем больше, чем больше показатель преломления (1.2), то есть больше для поляризации света, параллельной плоскости наклона молекул, данные 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 электрическому полю. Это поведение сохраняется во всём температурном интервале антисегнетоэлектрической фазы, ширина которого зависит от толщины плёнки (рис. 2.2). Измерения выявили два типа зависимости относительной интенсивности отражения  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  от температуры. Для плёнок с нечётным числом слоёв относительная интенсивность отражения  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  уменьшается с увеличением температуры, для плё-

нок с чётным числом слоёв  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  при повышении температуры увеличивается. Уменьшение  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  для нечётных плёнок с увеличением их толщины и увеличение  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  в чётных плёнках (то есть уменьшение оптической анизотропии, рис. 2.2) вызвано уменьшением вклада поверхностного упорядочения в анизотропию толстых плёнок. Большие значения угла наклона молекул  $\theta$  в поверхностных молекулярных слоях по сравнению с внутренними приводят к увеличению анизотропии отражения в тонких плёнках. Данные по измерению  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  будут использованы в дальнейшем (Глава 3) для определения температурной зависимости параметра порядка (угла наклона молекул) в плёнках различной толщины. Ранее подобного типа измерения  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  проводились только в плёнках сегнетоэлектрического ЖК. В тонких плёнках  $\text{SmC}^*$  вне зависимости от числа слоёв  $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$ .

В тонких плёнках антисегнетоэлектрика различное направление ориентации плоскости наклона молекул по отношению к электрическому полю и эффект чётности в отражении ( $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$  или  $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$ ) связаны с существованием ненулевой поперечной и продольной электрической поляризации в плёнках соответственно с нечётным и чётным числом слоёв [29, 30]. Собственная поляризация каждого смектического слоя перпендикулярна плоскости наклона молекул, а её направление в соседних слоях противоположно. На границе двух молекулярных слоёв антисегнетоэлектрика имеется поляризация, лежащая в плоскости наклона молекул [65]. В плёнках с чётным числом слоёв эта поляризация а также поверхностная поляризация приводят к тому, что вся плёнка должна иметь продольную поляризацию. Изменение направления поляризации с соседних слоев на  $180^\circ$  приводит к обращению в ноль поперечной поляризации в плёнках с чётным числом слоёв, однако продольная поляризация плёнки  $\langle P_L \rangle$  не равна нулю. Напротив, плёнки с нечётным числом слоёв обладают поперечной поляризацией  $\langle P_T \rangle$ , равной поляризации одного молекулярного слоя  $P_1$ , и, так как молекулы возле двух поверхностей плёнки наклонены в одну и ту же сторону, продольная поляризация плёнки обращается в ноль [29].

В температурном диапазоне существования фазы  $\text{SmC}_\alpha^*$  в объёмном образце никаких особенностей интенсивности отражения в тонких плёнках не обнаружено. Плёнки сохраняют упорядочение, характерное для антисегнетоэлектрической фазы. Переходы в другие структуры происходят при более высоких температурах. Этот результат согласуется с данными, полученными для других переходов между

различными смектическими фазами, для которых поверхностное упорядочение вызывает увеличение температур перехода [22–24].

## §2.2 Переход антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик в тонких плёнках

Переход антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик в объёмных образцах происходит, как правило, через промежуточные фазы. Нами использовались вещества, в которых в объёмном образце в температурном диапазоне между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами образуется сегнетиэлектрическая фаза  $\text{SmC}_{FI}^*$ . Был исследован переход между синклинной и антиклинной структурами в тонких плёнках в электрическом и магнитном поле.

На рисунке 2.3 показаны температуры переходов в плёнках 12FC7 различных толщин. Переходы, как правило, происходили с гистерезисом, температура перехода при охлаждении и нагревании различалась. На рисунке 2.3 представлены усреднённые температуры переходов. Низкотемпературное состояние соответствует антиклинной структуре ( $\text{SmC}_A^*$ ), высокотемпературное — синклинной ( $\text{SmC}^*$ ). Переход происходит через серию промежуточных структур, число которых зависит от толщины плёнки. В тонких плёнках температурный интервал промежуточных структур существенно увеличивается по сравнению с объёмным образцом, в котором он составляет около 0,5К. Температуры переходов увеличиваются с уменьшением толщины плёнки. Например, в плёнке толщиной 2 слоя переход происходит примерно на 30К выше, чем в объёмном образце. При температуре выше перехода плёнка находится в состоянии с наклонными молекулами, хотя в объёмном образце эта температура соответствует смектической А фазе. Это следует из того, что при высокой температуре, так же, как и при низкой, в плёнке присутствует анизотропия, что свидетельствует о том, что наклон молекул в высокотемпературной фазе остаётся ненулевым.

Вопрос о типе структуры, образующейся при высокой температуре, может быть решён с помощью измерения оптической анизотропии. На рисунке 2.4 показаны результаты измерения интенсивности отражения от плёнки 14p1m7 толщиной 2 слоя. Как можно видеть, поведение плёнки при температуре выше (плёнка б) и ниже (плёнка а) перехода различно. Плёнка (а), структура которой стабильна при низкой температуре, имеет поляризацию, параллельную плоскости наклона моле-

кул, для неё  $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$ . Для плёнки (b), структура которой стабильна при высокой температуре,  $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$ , что свидетельствует о том, что плоскость наклона молекул перпендикулярна электрическому полю. Абсолютная величина оптической анизотропии  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  остаётся одной и той же, что свидетельствует о том, что структура при высокой температуре также планарная. Изменение знака оптической анизотропии при переходе свидетельствует о том, что направление поляризации относительно плоскости наклона молекул при переходе изменяется на  $90^{\circ}$ . Следует отметить, что переходы  $\text{SmC}^*-\text{SmA}$  [23] и  $\text{SmC}_A^*-\text{SmA}$  [16] в плёнке толщиной 2 слоя также сдвинуты примерно на 30К в высокотемпературную область по отношению к объёмному образцу. Это свидетельствует о том, что в плёнке толщиной 2 молекулярных слоя переход между антиклинной и синклинной структурами происходит при том же угле наклона молекул, что и в объёмном образце, хотя температура перехода сдвинута на 30К.

В плёнке толщиной 2 слоя могут образовываться только две различные анизотропные структуры: синклинная и антиклинная. Обе они реализуются в плёнке. Структуры, которые могут образовываться в плёнках различных толщин, схематически изображены на рисунке 2.5. В тонких плёнках число возможных структур невелико, поэтому для них можно с уверенностью провести сопоставление структур с наблюдаемыми в эксперименте. В плёнке толщиной 3 слоя может реализовываться только одна планарная структура, отличная от синклинной и антиклинной, а именно такая, в которой молекулы в поверхностных слоях наклонены в противоположные стороны. В плёнке толщиной 4 слоя наблюдалось три перехода. Первый переход происходит в центре плёнки, образуется структура с синклинной ориентацией молекул в центральных слоях. Затем могут произойти два перехода у поверхности, в результате чего в плёнке образуется синклинная структура. Эти переходы должны быть близки по температуре. В более толстых плёнках число возможных структур больше, поэтому однозначно установить соответствие между наблюдаемыми и возможными структурами сложнее. В толстых плёнках переходы группируются парами с шириной переходной области между антиклинной и синклинной структурами во всей плёнке порядка 10К. Можно предположить, что в центральных слоях достаточно толстой плёнки (например, толщиной 7 слоёв) структура близка к структуре объёмных образцов, поэтому при нагреве сначала



должны происходить два перехода, при которых в центральных слоях образуется структура, близкая к структуре  $\text{SmC}_{FI1}^*$ , а затем синклинная  $\text{SmC}^*$  структура. При этом у поверхности сохраняется "низкотемпературная" антиклинная ориентация молекул. Эти два перехода близки друг к другу, что соответствует ситуации в объёмном образце. При дальнейшем нагреве должны происходить два близких по температуре перехода у поверхностей плёнки с образованием синклинной структуры. Увеличение температуры перехода у поверхности в синклинную структуру наблюдалось в толстых плёнках для объёмного перехода  $\text{SmC}_A^* - \text{SmC}^*$  [66]. Поверхностная структура (рис. 2.5) в толстых плёнках перед переходом всей плёнки в  $\text{SmC}^*$  является антиклинной (если рассматривать два поверхностных слоя) и подобной  $\text{SmC}_{FI1}^*$  (если рассматривать три слоя), т.е. поверхностное упорядочение вносит вклад в стабилизацию поверхностной структуры как через межслоевое взаимодействие между соседними слоями, так и через т.н. фрустрационное взаимодействие [41].

В тонких плёнках в магнитном поле наблюдались два типа дефектов в промежуточных структурах между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами. Первый тип дефектов представляет собой  $\pi$ -стенки с непрерывным поворотом  $\mathbf{c}$ -директора при пересечении дефекта (Рис. 2.6а, скрещенные поляризаторы). Второй тип дефектов — полосы с узкой центральной частью (рис 2.6б, фотография снята в раскрещенных поляризаторах). Такие дефекты нетипичны для ЖК, впервые в плёнках они наблюдались в работе [67]. Вдали от дефектов плоскость наклона молекул направлена горизонтально. Вблизи полосок  $\mathbf{c}$ -директор разориентирован в противоположных направлениях с левой и правой стороны от полоски (различная интенсивности отражения с двух сторон от полоски). В линейных дефектах подобного типа происходит разрыв направления  $\mathbf{c}$ -директора в центре полосок [67]. Как можно видеть, полосы ориентированы перпендикулярно направлению плоскости наклона молекул в образце. Полоски образовывались при переходе в промежуточную структуру из низкотемпературной или высокотемпературной фазы. Наблюдалось притяжение дефектов друг к другу и их слияние с образованием более длинных полосок (рис. 2.6с, 10 минут после фото 2.6б). Вопрос о том, почему такие дефекты наблюдались в промежуточной структуре, а также почему точечные дефекты противоположного знака на концах полоски не притягиваются друг к другу и не аннигилируют, окончательно не решён, однако

можно предположить, что образование таких дефектов связано с динамикой перехода в промежуточную структуру. Возможно, что в процессе перехода (как правило такой переход происходил резко, неравновесным образом) из-за того, что направление фронта перехода неоднородно, в отдельных участках образца могут оставаться узкие участки "старой" фазы. Переход этих участков в новое состояние может быть затруднён из-за различной ориентации плоскости наклона молекул с левой и правой стороны от образовавшегося линейного дефекта.

### §2.3 $2\pi$ - и $\pi$ -стенки в тонких смектических плёнках

Информация о структуре тонких плёнок может быть получена из исследований линейных дефектов —  $2\pi$ - и  $\pi$ -стенок, напоминающих доменные стенки в твёрдых ферромагнетиках и сегнетоэлектриках. В отсутствие внешнего поля распределение  $\mathbf{c}$ -директора в плёнке, как правило, является неоднородным и изменяется со временем. Если приложить к неориентированному образцу с полярной структурой смектических слоёв электрическое поле, то  $\mathbf{c}$ -директор в большей части плёнки ориентируются однородно. Единственный тип линейных дефектов с плавной переориентацией  $\mathbf{c}$ -директора поперёк дефекта —  $2\pi$ -стенки. Эти дефекты могут длительное время существовать в ориентированной плёнке смектика. Различие в ориентации плёнок антисегнетоэлектрика с чётным и нечётным числом слоёв в электрическом поле проявляется в существенном различии вида дефектов в поляризованном свете и в деполяризованной микроскопии. На рисунке 2.7 приведены фотографии  $2\pi$ -стенок в плёнке с чётным и нечётным числом слоёв. Фотографии снимались в линейно поляризованном свете, направление поляризации света перпендикулярно электрическому полю. Дефект в плёнке с чётным числом слоёв выглядит как две светлые полосы на тёмном фоне, а в плёнке с нечётным числом слоёв — как две тёмные полосы на светлом поле. Различие в виде дефектов будет использовано в дальнейшем (Глава 3) при изучении фазовых переходов в антисегнетоэлектрическом ЖК при высокой температуре. В скрещенных поляризаторах  $2\pi$ -стенки в плёнках как с чётным так и с нечётным слоёв выглядят как четыре светлые полосы на тёмном фоне, хотя относительная ширина этих полос может различаться.

Структура линейных дефектов была исследована в магнитном и электрическом

поле. Рассмотрим сначала поведение линейных дефектов в магнитном поле. В магнитном поле были исследованы линейные дефекты ( $2\pi$ - и  $\pi$ -стенки) в нехиральном смектике  $C$ . Взаимодействие между ориентационным порядком и магнитным полем  $\mathbf{H}$  описывается плотностью магнитной энергии  $-1/2\chi_a(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2$ , где  $\chi_a$  – магнитная анизотропия [1, 68]. Упругая энергия ориентационного поля  $\mathbf{c}(xy)$  тонкой  $\text{SmC}$  плёнки, находящейся во внешнем магнитном поле в геометрии рис. 1.5 имеет вид:

$$F = F_0 + h/2 \int [K_s(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + K_b(\nabla \times \mathbf{c})^2 - \chi_a H^2(A_1 \cos \varphi + A_2 \cos 2\varphi)] dx dy, \quad (2.1)$$

где  $h$  – толщина плёнки. Первые два члена в подынтегральном выражении описывают упругую энергию [69],  $K_s$  и  $K_b$  – двумерные упругие константы поперечного (splay) и продольного (bend) изгиба  $\mathbf{c}$ -директора [69].  $F_0$  – свободная энергия, не зависящая от  $\varphi$ . Последние два члена в правой части (2.1) описывают магнитную энергию:  $A_1 = 1/2 \sin 2\theta \sin 2\alpha$ ,  $A_2 = 1/2 \sin^2 \theta \cos^2 \alpha$ , где  $\alpha$  – угол между магнитным полем и плоскостью плёнки. Периодичность магнитной энергии в  $2\pi$  при  $\alpha \neq 0$  и в  $\pi$  при  $\alpha = 0$  должна привести к возможности существования соответственно  $2\pi$ - и  $\pi$ -стенок.  $\varphi(x, y)$  находится путём минимизации свободной энергии (2.1). В общем случае при  $K_s \neq K_b$  решение не удаётся записать в аналитическом виде. Для того чтобы продемонстрировать характерные черты поведения  $\varphi$  в магнитном поле, положим  $K_s = K_b = K$ . Одноконстантное приближение использовалось ранее для описания линейных и концентрических  $2\pi$ -солитонов в полярных плёнках, находящихся во внешнем электрическом поле [31, 60]. В отличие от случая электрического поля минимизация (2.1) даёт пространственно-одномерные солитонные решения двух типов:

$$\varphi = \mp 2 \arctg [D / \text{sh}(Bx/\xi)] \quad \text{при } \alpha \neq 0, \quad (2.2)$$

$$\varphi = \pm 2 \arctg [\exp(Bx/\xi)] \quad \text{при } \alpha = 0, \quad (2.3)$$

где  $\xi = (K/\chi_a H^2)^{1/2}$  – магнитная длина когерентности,  $B^2 = \sin \theta \cos \alpha \sin(\theta + \alpha)$ ,  $D^2 = \sin(\theta + \alpha) / \cos \theta \sin \alpha$ . Выражение (2.2) описывает  $2\pi$ -стенку, (2.3) –  $\pi$ -стенку,  $x$  отсчитывается от центра стенки. Полуширина  $2\pi$ -стенки (2.2)  $w$ , т. е. расстояние между точками, где направление  $\mathbf{c}$ -директора изменяется от  $\pi/2$  до  $3\pi/2$ ,

пропорциональна  $\xi$  и логарифмически расходится при уменьшении  $\alpha$ :

$$w = 2\xi/B \ln \left( \sqrt{1 + D^2} + D \right). \quad (2.4)$$

При уменьшении угла наклона  $2\pi$ -стенка должна уширяться и образовывать две слабо взаимодействующие  $\pi$ -стенки. Такое уширение и распад  $2\pi$ -стенки нами наблюдался экспериментально при уменьшении угла наклона магнитного поля относительно плоскости плёнки (рис. 2.8). Из зависимости  $w(\alpha)$  (рис. 2.8a) можно определить длину когерентности и  $K$ .

Однако в действительности ситуация более сложная. Структура стенки в одноконстантном приближении не должна зависеть от азимутального направления магнитного поля. На рис. 2.9 приведены фото  $2\pi$ -стенки при её ориентации перпендикулярной магнитному полю (а) и когда проекция  $\mathbf{H}$  на плоскость плёнки  $\mathbf{H}_y$  параллельна стенке (б). Структуры стенок существенно отличаются, что свидетельствует о том, что одноконстантное приближение, обычно используемое для их описания, является слишком грубым.

Необходимость учёта различия упругих констант для описания структуры стенок требует применения более сложной процедуры нахождения  $\varphi(x, y)$ , чем ранее использовалась в литературе для описания  $2\pi$ -стенок. Первые производные  $\varphi'_{x,y}$  в аналитическом виде найдены из уравнения Эйлера, получающегося при минимизации функционала свободной энергии (2.1):

$$\varphi'_{x,y} = \left[ \frac{\chi_a H^2 (A_1 + A_2 - A_1 \cos \varphi - A_2 \cos 2\varphi)}{K_\varphi} \right]^{1/2}, \quad (2.5)$$

где  $K_\varphi = K_s \cos^2 \varphi + K_b \sin^2 \varphi$  для  $\varphi'_x$  (стенка параллельна  $\mathbf{y}$ ) и  $K_\varphi = K_s \sin^2 \varphi + K_b \cos^2 \varphi$  для  $\varphi'_y$  (стенка параллельна  $\mathbf{x}$ ). Выражение (2.5) следует также из условия равенства плотности упругой и магнитной энергии относительно энергии однородно ориентированной плёнки.  $\varphi(x, y)$  может быть получено численным интегрированием (2.5). При наблюдении в скрещенных поляризаторах повороту  $\mathbf{c}$ -директора на угол  $\pi/4, 7\pi/4$  и  $3\pi/4, 5\pi/4$  соответствуют две пары светлых полос, а повороту на  $\pi/2, 3\pi/2$  – пара темных полос в изображении  $2\pi$ -стенки. Сравнивались расчётные и экспериментальные положения этих полос. Магнитная анизотропия была взята равной  $\chi_a = 1,2 \cdot 10^{-7}$  [1]. Подгоночными параметрами служили упругие константы  $K_b$

и  $K_s$ . На рис. 2.10 приведены значения полученных таким образом ориентационных упругих констант.

До настоящего времени константы ориентационной упругости  $K_{s,b}$  в смектических плёнках определялись из экспериментов по квазиупругому рассеянию света. В неполярных  $\text{SmC}$  плёнках измерена константа  $K_b$ , которая для различных веществ составляет величину  $0.4 - 1.4 \cdot 10^{-6}$  эрг/см [70], что согласуется с нашими данными, полученными из анализа структуры  $2\pi$ -стенок (рис. 2.10). Обе упругие константы были измерены в полярных плёнках [71, 72]. Их величины существенно отличаются, что связывается с пространственной модуляцией электрической поляризации  $\mathbf{P}$  при деформации, которая приводит к появлению в плёнке электрических зарядов  $\rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ . Электростатическое взаимодействие зарядов даёт дополнительный вклад в энергию деформации и приводит к перенормировке упругих констант. Так, например, согласно [73] перенормировка  $K_b$  из-за поляризационных зарядов может на порядок изменить модуль упругости. В настоящей работе измерения  $K_{s,b}$  проводились в неполярном  $\text{SmC}$ , в котором перенормировка  $K_{s,b}$ , связанная со спонтанной поляризацией, должна отсутствовать, поэтому более правомерно сопоставить  $K_{s,b}$  с 3D модулями Франка  $K_{11}$  (splay),  $K_{22}$  (twist),  $K_{33}$  (bend) [1]. Двумерные упругие константы  $K_{s,b}$  могут быть выражены через нематические модули [25, 69]:

$$K_s = K_{11} \sin^2 \theta$$

$$K_b = K_{22} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + K_{33} \sin^4 \theta. \quad (2.6)$$

Соотношения (2.6) написаны без учёта слоевой структуры смектика. В нематических жидких кристаллах  $K_{ii} \lesssim 10^{-6}$  эрг/см [1], что даёт несколько заниженные абсолютные величины 2D констант. Следует отметить, однако, что анизотропия 2D упругости может быть качественно объяснена в рамках геометрических соотношений (2.6) и наблюдающегося в жидких кристаллах увеличения  $K_{11}/K_{33}$  при возникновении локального смектического упорядочения в нематической фазе [74, 75].

Обратимся к исследованию динамики дефектов, которое может быть проведено в одноконстантном приближении. Как уже упоминалось, угол наклона магнитного поля по отношению к плоскости плёнки можно было изменять поворотом образца или магнитов. При изменении угла наклона поля с  $\alpha$  на  $-\alpha$  (рис. 1.5) минимуму энергии

станет соответствовать состояние с ориентацией **c**-директора, противоположной первоначальной. Первоначальное состояние, тем не менее, будет находиться в локальном минимуме энергии, т.е. будет метастабильным. Прямой переход от него к стабильному состоянию затруднён, т.к. между ними имеется энергетический барьер. Переориентация происходит с участием т.н. волны переключения (движущейся  $\pi$ -стенки).

Уравнение движения  $\varphi(x, y, t)$  в предположении, что релаксационная динамика поля **c**-директора описывается эффективным коэффициентом вязкости  $\gamma$ , имеет вид:

$$\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 - 1/2 \chi_a H^2 (A_1 \sin \varphi + A_2 \sin 2\varphi). \quad (2.7)$$

В наклонном магнитном поле кроме стационарного решения (2.2) существует автомодельное решение уравнения (2.7) вида  $\varphi(x, t) = u(x - vt)$  с граничными условиями  $\varphi \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow -\infty$ ,  $\varphi \rightarrow \pi$  при  $x \rightarrow +\infty$ , которое описывает волну переключения между метастабильным ( $\varphi = \pi$ ) и стабильным ( $\varphi = 0$ ) состояниями:

$$u = 2 \operatorname{arctg} \{ \exp [B(x - vt) / \xi] \}, \quad (2.8)$$

где  $v$  — скорость равномерного движения волны переключения ( $\pi$ -стенки, сравни с (2.3)):

$$v = K / (\xi \gamma) \sin \alpha \cos \theta. \quad (2.9)$$

Волна переключения движется в таком направлении, что плёнка заполняется ориентацией **c**-директора с минимальным значением магнитной энергии. Коэффициент вязкости  $\gamma$  характеризует диссипативное вращение молекул, сопровождающее движение  $\pi$ -стенки. Волна переключения создавалась поворотом плёнки вокруг оси **x**, так чтобы знак  $\alpha$  изменялся на противоположный. При этом  $\pi$ -стенка возникала вблизи границы и двигалась через образец. Измерялась скорость движения волны переключения. Из этих данных можно определить величину  $\gamma$ , взяв эффективное значение средней упругой константы  $K \approx 2 \cdot 10^{-6}$  эрг/см. Для плёнок различных толщин  $\gamma$  составляет величину порядка  $3,5 \cdot 10^{-2}$  пуаз. Знание  $\gamma$ ,  $K_s$  и  $K_b$  позволяет также определить 2D ориентационные константы диффузии [1]:  $D_s \approx 1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_b \approx 0,24 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Полученные значения  $D_{s,b}$  согласуются с величинами, определёнными из измерений динамики ориентационных флуктуаций в плёнках [76].

Перейдём теперь к описанию линейных дефектов в плёнках антисегнетоэлектрика. Свободная энергия плёнки в электрическом поле запишется в виде

$$F = F_0 + h/2 \int [K_s(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + K_b(\nabla \times \mathbf{c})^2 - PE \cos \varphi] dx dy, \quad (2.10)$$

где  $\varphi$  — угол между направлением поляризации плёнки  $\mathbf{P}$  и электрическим полем  $\mathbf{E}$ . Как легко видеть, в постоянном электрическом поле могут существовать только  $2\pi$ -стенки. В данном случае в одноконстантном приближении роль электрической длины когерентности играет величина  $\xi = \sqrt{K/EP}$ . На рисунке 2.11 изображены дефекты различной ориентации в плёнках с чётным и нечётным числом слоёв. В отличие от случая нехирального смектика  $C$ , для которого вид дефектов не зависел от толщины плёнки, а только от ориентации дефекта, в плёнках антисегнетоэлектрика вид дефектов одинаковой ориентации в электрическом поле различен в плёнках с чётным и нечётным числом слоёв. Это связано с тем, что в плёнках с нечётным числом слоёв плоскость наклона молекул перпендикулярна электрическому полю, а в плёнках с чётным числом слоёв она параллельна электрическому полю. Поэтому для дефектов одной и той же ориентации (например, параллельных электрическому полю) направление  $\mathbf{c}$ -директора взаимно перпендикулярно в плёнках с чётным и нечётным числом слоёв. Из-за этого в тех участках стенки, которые соответствуют для плёнки с чётным числом слоёв деформации *splay*, в плёнке с нечётным числом слоёв будет деформация *bend* и наоборот. Кроме того, вид дефектов в плёнке одной толщины также будет различен для разной ориентации стенок.

Из измерений положения светлых и тёмных полос в  $2\pi$ -стенках были определены относительные величины констант  $K_s$  и  $K_b$  с помощью процедуры, аналогичной той, что использовалась для стенок в магнитном поле. Отношение  $K_s$  и  $K_b$  в плёнке толщиной 10 слоёв равно  $2,9 \pm 0,3$ , в плёнке толщиной 11 слоёв  $3,1 \pm 0,3$ . Определение абсолютной величины упругих констант из исследований дефектов в электрическом поле затруднено, т.к. неизвестна величина поляризации плёнок. Однако  $K_s$  и  $K_b$  можно оценить, проведя аналогичного типа исследования дефектов в магнитном поле (см. стр. 49).

При изменении направления электрического поля на  $180^\circ$  в образце происходит переориентация с поворотом плоскости наклона молекул на  $180^\circ$ . Эта переориентация происходит по-другому, нежели в магнитном поле (рис. 2.12, направление поля

изменено между 1 и 2 кадрами). В магнитном поле первоначальная ориентация молекул в образце соответствует локальному минимуму энергии и, следовательно, метастабильному состоянию, в электрическом поле она отвечает максимуму энергии, то есть неустойчивому состоянию. Поэтому при изменении направления электрического поля поворот плоскости наклона молекул может происходить без волны переключения типа (2.8). Рисунок 2.12 иллюстрирует различие процесса переориентации молекул в электрическом и магнитном поле ("коллективная" переориентация  $\mathbf{c}$ -директора в электрическом поле и переориентация путём движения  $\pi$ -стенки в магнитном поле). Если в первоначальном состоянии в плёнке антисегнетоэлектрика в электрическом поле существуют  $2\pi$ -стенки (рис. 2.13), они принимают активное участие в процессе переориентации. Электрическое поле горизонтально, его направление переключено на  $180^\circ$  между кадрами 2.13а и 2.13б). Светлые участки соответствуют горизонтальной ориентации  $\mathbf{c}$ -директора, тёмные участки — вертикальной. В центре стенок на рис. 2.13а ориентация поляризации параллельна новому направлению поля. Процесс переориентации плоскости наклона молекул в плёнке с  $2\pi$ -стенками показан на кадрах 2.13б–2.13ф. Стрелками отмечены участки, соответствующие новой ориентации молекул в плёнке, буквой А — соответствующие старой ориентации. После переключения направления поля тёмные участки каждой стенки расширяются (на рис. 2.13с в большей части плёнки  $\mathbf{c}$ -директор развернулся на  $90^\circ$ ), а в бездефектных участках образца образуются новые стенки (рис. 2.13б–д).

Проведены исследования дефектов в тонких плёнках антисегнетоэлектрика в магнитном поле, эти наблюдения дополнили исследования в электрическом поле и позволили определить поляризацию плёнки с антиклинной структурой. В антисегнетоэлектрической фазе в магнитном поле энергия плёнки с чётным числом слоёв равна

$$F = F_0 + h/2 \int [K_s(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + K_b(\nabla \times \mathbf{c})^2 - \chi_a H^2 A_2 \cos 2\varphi] dx dy, \quad (2.11)$$

Слагаемое с  $A_1$  (2.1) исчезает из-за того, что его знак различен для слоёв, наклонённых в противоположные стороны. Из периодичности энергии видно, что в тонких плёнках с чётным числом слоёв могут существовать только  $\pi$ -стенки даже в том случае, когда  $\mathbf{H}$  наклонено относительно плоскости плёнки. На рисунке 2.14 показаны фотографии  $\pi$ -стенок различной ориентации в плёнке ТФМНРВС толщиной



10 слоёв. Ширина  $\pi$ -стенки, т.е. расстояние между точками, соответствующими повороту  $\mathbf{c}$ -директора на угол  $\pi/4$  и  $3\pi/4$ , различна для стенок разной ориентации. Вдали от стенок направление  $\mathbf{c}$ -директора вертикальное. Для горизонтальной стенки (в центре которой деформация *splay*) ширина больше, чем для вертикальной, что согласуется с результатами, полученными в электрическом поле. Отношение величин  $K_s$  и  $K_b$ , рассчитанное из ширин  $\pi$ -стенок  $K_s/K_b \approx 3$ . Это согласуется с результатом, полученным из наблюдений дефектов в электрическом поле. Взяв магнитную анизотропию  $\chi_a = 1,2 \cdot 10^{-7}$ , можно оценить значения констант  $K_s$  и  $K_b$ . Для плёнки толщиной 10 слоёв они оказываются равными  $K_s = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  эрг/см и  $K_b = (0,37 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$  эрг/см. Используя эти значения  $K_s$  и  $K_b$ , можно определить величину поляризации плёнки из ширин  $2\pi$ -стенок в электрическом поле (рис. 2.11). Она равна  $6,8 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup>. Необходимо отметить, что величину продольной поляризации тонких плёнок антисегнетоэлектрика с чётным числом слоёв сложно оценить теоретически. До настоящего времени измерения продольной поляризации тонких плёнок антисегнетоэлектрика не проводилось. При помощи исследований линейных дефектов в электрическом поле ранее была оценена величина поперечной поляризации тонких плёнок антисегнетоэлектрика с нечётным числом слоёв [31]. Для плёнок с числом слоёв  $N \geq 5$  она оказалась порядка  $P_0/N$ , где  $P_0 = 7,5 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup> — величина поляризации объёмного образца в сильном электрическом поле, в котором произошёл переход в синклинную структуру. Видно, что по порядку величины поляризация плёнки толщиной 10 слоёв совпадает с поляризацией плёнок с нечётным числом слоёв близких толщин.

В плёнках антисегнетоэлектрика с нечётным числом слоёв, как легко видеть, направления плоскости наклона молекул  $\varphi$  и  $\varphi + \pi$  неэквивалентны из-за того, что в противоположные стороны наклонены разное число слоёв. Поэтому в плёнках с нечётным числом слоёв принципиально возможно существование  $2\pi$ -стенок, так же, как и в неполярном смектике  $C$ . Однако в магнитных полях величиной до 3,5 кЭ  $2\pi$ -стенки в плёнках с нечётным числом слоёв не наблюдались. В отличие от случая неполярного смектика  $C$  и антисегнетоэлектрических плёнок с чётным числом слоёв, образец был неориентирован. Причина этого в настоящее время не ясна. Возможно, это связано с большей величиной электрической поляризации плёнок с нечётным числом слоёв. В отсутствие электрического поля однородная

ориентация  $c$ -директора в образце может быть менее выгодна с точки зрения электростатического взаимодействия молекулярных диполей. Это взаимодействие будет противодействовать ориентации молекул магнитным полем. Возможно, что в больших магнитных полях можно будет добиться однородной ориентации молекул в плёнке и удастся наблюдать  $2\pi$ -стенки в плёнках с нечётным числом слоёв, однако это, по-видимому, требует использования полей, существенно превосходящих по величине использованные поля.

## §2.4 Заключение

Проведены исследования сверхтонких плёнок в антисегнетоэлектрической фазе. Методами оптической микроскопии и измерения поляризованного отражения исследован переход антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик в тонких плёнках. Исследованы линейные ориентационные дефекты в плёнках антисегнетоэлектрика и неполярного смектика  $C$ . В этих исследованиях определены двумерные константы упругости и ориентационной вязкости плёнок смектика  $C$ , а также величины упругих констант в плёнках антисегнетоэлектрика. Оценена величина продольной поляризации плёнки антисегнетоэлектрика с чётным числом слоёв. Исследован процесс переориентации молекул в плёнках при изменении направления поля. Показано, что линейные дефекты играют важную роль в процессе переориентации плоскости наклона молекул.

## ГЛАВА 3

# Плѐнки антисегнетоэлектрического жидкого кристалла при высокой температуре

В данной главе приведены результаты исследования плѐнок антисегнетоэлектрика при высокой температуре. Исследован переход  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ . Обнаружено, что в тонких плѐнках образуется серия структур с планарной ориентацией. Исследована зависимость направления электрической поляризации в различных структурах от температуры и величины электрического поля. Изучены ориентационные дефекты, наблюдающиеся в плѐнках при высокой температуре.

### §3.1 Исследование перехода $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$ методом поляризованного отражения

В сверхтонких плѐнках в интервале температур существования  $\text{SmC}_\alpha^*$  фазы в объѐмном образце переходы не наблюдаются (рис. 2.2). Переходы сдвинуты в высокотемпературную область. На рисунке 3.1 приведена температурная зависимость интенсивности отражения света, поляризованного перпендикулярно направлению электрического поля для плѐнок различной толщины. При температуре, превышающей температуру фазового перехода в объѐмном образце, переходы видны по резкому изменению интенсивности отражения ("ступеньки" на рис. 3.1). Изменение интенсивности отражения при переходе связано с переориентацией плоскости наклона молекул в смектике по отношению к направлению электрического поля. Плѐнки с чѐтным и нечѐтным числом слоѐв ведут себя различным образом: в плѐнках с нечѐтным числом слоѐв первый переход сопровождается уменьшением интенсивности, в плѐнках с чѐтным числом слоѐв она увеличивается. Другим отличием поведения плѐнок различной толщины является число переходов. В плѐнках с нечѐтным числом слоѐв при высокой температуре наблюдается второй переход с увеличением интенсивности (в плѐнке толщиной 3 слоя этот переход происходит выше  $96^\circ\text{C}$  в сильном электрическом поле  $600\text{ В/см}$ ). В тонких плѐнках с чѐтным числом слоѐв наблюдается один переход, за исключением плѐнки толщиной 2 слоя, в которой скачкообразного изменения интенсивности не происходит во всѐм температурном

интервале стабильности плёнки (вплоть до  $98^{\circ}\text{C}$ ).

Чтобы выяснить, какова при высокой температуре взаимная ориентация плоскости наклона молекул в соседних слоях (то есть является ли структура плёнок планарной или она представляет собой короткошаговую спираль), были проведены измерения оптической анизотропии этих структур. Результаты измерений представлены на рис. 3.2. Заполненные символы соответствуют данным по  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  для плёнок, ориентированных электрическим полем  $35\text{ В/см}$ . Точки с  $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$  ( $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$ ) соответствуют структурам, обладающим поперечной (продольной) поляризацией. Основным результатом этих измерений — это то, 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. Постепенное уменьшение оптической анизотропии с увеличением температуры связано с уменьшением угла наклона молекул. На рисунке 3.3 представлена зависимость температуры первого перехода (между антисегнетоэлектрической 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. Для высокотемпературных переходов, напротив, интенсивность отражения и температуры переходов зависят от величины электрического поля.

На рисунке 3.4 в качестве примера показана зависимость оптического отражения от электрического напряжения при фиксированной температуре для плёнки толщиной 5 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 (рис. 3.4(a)). Эти два состояния плёнки характеризуются противоположной реакцией интенсивности отражения на изменение направления электрического поля на  $90^{\circ}$  (рис. 3.4(b)). При больших значениях напряжения поляризация плёнки поперечная ( $I_{\perp}/I_{\parallel} > 1$ , правая часть рис. 3.4b), при уменьшении величины напряжения плёнка переходит в состояние с продольной поляризацией ( $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$ , левая часть рис. 3.4b). Картина зависимости типа доминирующей поляризации от температуры и электрического напряжения показана на рисунке 3.5. Величина напряжения, при которой происходит переход между

структурами с продольной и поперечной поляризацией, определялась по резкому изменению относительной интенсивности  $I_{\perp}/I_{\parallel}$ . Переходы происходят с гистерезисом при изменении напряжения. Заполненные символы на рис. 3.5 соответствуют переходу при увеличении поля, полые — переходу при уменьшении поля.

Даже плёнки с числом слоёв одинаковой чётности не ведут себя полностью одинаково. Так, в плёнке толщиной 5 слоёв (рис. 3.5) величина переориентирующего поля резко увеличивается при уменьшении температуры, в то время как для плёнки толщиной 7 слоёв переориентирующее поле изменяется плавно. Однако во всех нечётных плёнках при температуре непосредственно выше перехода из антисегнетоэлектрической фазы наблюдались структуры 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  $78,6^{\circ}\text{C}$  она резко уменьшается. При более низкой температуре переход, вызванный изменением величины электрического поля, происходит при малых значениях напряжения. Вставка на рис. 3.5 показывает в увеличенном масштабе данные при  $77,5^{\circ}\text{C}$ . Резкое изменение величины напряжения, вызывающего переход (более чем в 20 раз) может свидетельствовать об изменении структуры плёнки при температуре  $78,6^{\circ}\text{C}$ .

Как было указано выше, температуры первого перехода практически не зависят от величины электрического поля (рис. 3.3). Как и в случае послойных переходов [24], а также переходов с утоньшением плёнок [19, 20], данные на рис. 3.3 могут быть аппроксимированы степенной функцией  $N = N_0[T_0/(T_N - T_0)]^{\beta}$ . Подгонка даёт значение  $\beta = 0,46 \pm 0,04$ . Для объяснения толщинной зависимости температур перехода в тонких плёнках антисегнетоэлектрика должна быть разработана теория, учитывающая дискретное строение плёнок и поверхностное упорядочение. Расчёты с использованием дискретной феноменологической теории Ландау представлены в Главе 4. Однако 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  $\theta(0)$  достигнет некоторой малой критической величины  $\theta_c(0)$ . Угол  $\theta(0)$  можно выразить через средний угол наклона молекул в

плёнке  $\theta$  [23, 77]:

$$\theta(0) = \theta \frac{dN}{\xi} \sinh(dN/\xi), \quad (3.1)$$

где  $\xi$ —корреляционная длина угла  $\theta$  в объёмном образце. Из данных по отражению света (рис. 2.2) следует, что анизотропия отражения  $|I_{\perp}/I_{\parallel} - 1|$  в плёнках различной толщины при температуре  $T_N$  практически одна и та же (около 0,06). Это свидетельствует о том, что переходы происходят при примерно одной и той же средней величине угла  $\theta$ . Считая, что и значение  $\theta_c(0)$  при переходе в плёнках различной толщины одно и то же, мы приходим к заключению, что отношение  $N/\xi$  должно быть одним и тем же в плёнках различной толщины при температурах перехода  $T_N$  (3.1). Таким образом, корреляционная длина  $\xi$  и число слоёв  $N$ , рассматриваемые как функции температуры  $T_N$ , должны вести себя одинаковым образом. Зависимость корреляционной длины  $\xi$  от температуры описывается степенной функцией  $\xi(T) = \xi_0 [T^*/(T - T^*)]^\nu$ . В теории Ландау показатель степени  $\nu$  равен 0,5. Известно, что переход смектик  $C$  – смектик  $A$  достаточно хорошо описывается теорией Ландау [23]. Вопрос о применимости этой теории к описанию перехода  $\text{Sm}C_A^* - \text{Sm}A$  окончательно не решён. Тот факт, что показатель степени  $\beta$  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 можно определить средний угол наклона молекул  $\theta$  в плёнке. Интенсивность отражения света зависит от показателя преломления  $n$ . Для направления, перпендикулярного  $\mathbf{c}$ -директору, показатель преломления равен обыкновенному показателю преломления  $n_o$ . Показатель преломления для направления, параллельного  $\mathbf{c}$ -директору, определяется формулой (1.3). Задача об определении  $\theta$  сводится, таким образом, к решению уравнения (1.1), задающего интенсивность отражения света как функцию угла наклона молекул. Решение этого уравнения производилось численно. Значения показателей преломления  $n_e$  и  $n_o$  для ТФМН-РВС неизвестны, поэтому при вычислениях использовались значения  $n_o$  и  $n_e$  для жидкого кристалла, молекулы которого близки по форме к молекулам ТФМНРВС [63]. На рисунке 3.6 изображен средний угол наклона молекул в зависимости от температуры для плёнок толщиной 2, 4, и 7 слоёв. До настоящих исследований определения угла наклона молекул в тонких плёнках антисегнетоэлектрического

ЖК не проводилось. Угол наклона молекул увеличивается с уменьшением толщины плёнки. 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 в сверхтонкой плёнке полностью отсутствует, находится гораздо выше температуры перехода в объёмном образце. Более резкая зависимость  $\theta$  от температуры в более толстых плёнках вызвана в основном уменьшением угла наклона молекул во внутренних слоях. Как уже указывалось, это свидетельствует о том, что переходы при нагревании должны начать происходить в центре плёнки.

### §3.2 Микроскопические исследования

Параллельно с измерениями поляризованного отражения проводились исследования плёнок с использованием оптического микроскопа. Удобство данной техники состоит в том, что она позволяет визуализировать переходы между различными структурами и получить информацию о полярных характеристиках различных состояний в плёнках. На рисунке 3.8 приведена фотография плёнки TFMHPC толщиной 8 слоёв, полученная с использованием метода деполяризованной микроскопии отражения. Вид  $2\pi$ -стенок в плёнках антисегнетоэлектрика с чётным и нечётным числом слоёв различен (рис. 3.8a и рис. 3.9a). В использованной геометрии наблюдений в антисегнетоэлектрической фазе плёнка с чётным числом слоёв выглядит как тёмное поле с двумя светлыми полосами, соответствующими  $2\pi$ -стенкам (рис. 3.8a). Нагрев плёнки до температуры  $75^\circ\text{C}$  приводит к появлению новой фазы (участок с другой яркостью в нижней части рис. 3.8b). Фронт перехода при нагревании движется снизу вверх. В высокотемпературной фазе вид стенок меняется: тёмные полосы на светлом фоне (рис. 3.8c). Это свидетельствует о том, что направление поляризации в этой фазе отличается от его направления в  $\text{SmC}_A^*$  структуре. Наличие резкой границы между состояниями указывает на то, что переход происходит с резким поворотом плоскости наклона молекул в слоях (при постепенном повороте плоскости наклона молекул фронт перехода был бы размыт).

В плёнках с нечётным числом слоёв также наблюдается переход в структуру с

другим направлением поляризации. На рисунке 3.9 приведена фотография плёнки TFMHPBC толщиной 9 слоёв. В антисегнетоэлектрической фазе пленка выглядит светлой с двумя тёмными полосами (рис. 3.9а). При нагреве плёнки появляется новая фаза (рис. 3.9б). Вид дефектов в этой структуре также отличен от вида стенок в низкотемпературной фазе (рис. 3.9а,с). Такое поведение наблюдалось в плёнках в числом слоёв от 3 до порядка 20. В достаточно толстых плёнках с числом слоёв более 10 наблюдалось большее число переходов. Различные состояния, образующиеся в плёнке, могут одновременно наблюдаться в образце с температурным градиентом. На рисунке 3.10 показана фотография плёнки толщиной 12 слоёв. Температура на левой границе образца порядка  $74^{\circ}\text{C}$ , на правой границе около  $76^{\circ}\text{C}$ . В плёнке видны ряд состояний с различным направлением поляризации относительно плоскости наклона молекул. В левой части образца (1) плёнка находится в  $\text{SmC}_A^*$  фазе, в областях (2)–(4) образец находится в состояниях с чередующимися направлениями поляризации.

Как уже упоминалось, при высокой температуре ориентация плоскости наклона молекул в плёнке зависит от величины электрического поля. Образец может быть переведён из одного состояния в другое путём изменения величины поля. Эти переходы видны в микроскопических исследованиях (рис. 3.11, плёнка толщиной 8 слоёв). В низком поле (а) плёнка находится в состоянии с поляризацией, параллельной плоскости наклона молекул. При увеличении электрического поля появляется структура с поляризацией, перпендикулярной плоскости наклона молекул (светлый участок на рис. 3.11б). На рис. 3.11с плёнка находится в состоянии с поперечной поляризацией. Переход является обратимым и уменьшение величины поля возвращает плёнку в исходное состояние с поляризацией, параллельной плоскости наклона молекул (d). Такое поведение наблюдалось при высокой температуре для плёнок всех толщин.

Ряд структур, которые могут образовываться в результате переходов при высокой температуре в плёнках толщиной 3, 4, 5 и 6 слоёв показаны на рисунке 3.7. В плёнке толщиной 3 слоя может существовать только одна планарная структура, отличная от "сегнетоэлектрической" и "антисегнетоэлектрической" (рис. 3.7(а)). В этой структуре молекулы в поверхностных слоях наклонены в противоположные стороны (антиклинная ориентация), в результате плёнка обладает продольной поляризацией, что и наблюдается в эксперименте. Для плёнки толщиной 4 слоя



структура, обладающая синклинной ориентацией молекул в центре плёнки (наклон молекул в одну и ту же сторону), изображена на рис. 3.7(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. 3.2).

Более сложная картина наблюдается в толстых плёнках, так как они могут претерпевать несколько последовательных переходов между структурами с разной конфигурацией внутренних слоёв плёнки. Так, для плёнки толщиной 5 слоёв переход из  $\text{SmC}_A^*$  фазы при нагревании происходит в структуру с продольной поляризацией. В малом электрическом поле это состояние сохраняется в широком температурном интервале (рис. 3.5). Структура, обладающая продольной поляризацией для плёнки 5 слоёв изображена на рисунке 3.7(a). Величина электрического поля, при котором происходит переход между структурами с различным направлением поляризации, увеличивается при уменьшении температуры. Такое поведение может быть связано с изменением величины локальных минимумов энергии синклинного и антиклинного упорядочения (например, в структурах рис. 3.7(a,b)) и относительной величины продольной и поперечной поляризации при изменении температуры. В плёнке толщиной 6 слоёв первый переход происходит в состояние с поперечной поляризацией. Однако при небольшом нагревании "основным" состоянием (состоянием, существующем при малых полях) становится состояние с продольной поляризацией. Для этой плёнки уже могут реализоваться различные структуры как с продольной (b,c), так и с поперечной (a,d) поляризацией. Резкое (более чем в 20 раз) изменение величины переориентирующего поля при  $78,6^\circ\text{C}$  свидетельствует о переходе между двумя состояниями, характеризующимися продольной поляризацией, с различными величинами поляризации. В толстых плёнках в высокотемпературном диапазоне при малых значениях поля поляризация плёнки продольная. Аналогичная ситуация наблюдается в веществах, не обладающих в объёмном образце фазой  $\text{SmC}_\alpha^*$  [30].

Трансформация структуры  $\text{SmC}_\alpha^*$  фазы в тонких свободно подвешенных плёнках исследовалась для случая перехода из сегнетоэлектрика в  $\text{SmC}_\alpha^*$  [78]. В тонкой

плёнке вместо спиральной структуры с коротким шагом наблюдалась планарная структура. Можно заключить, что вне зависимости от типа перехода ( $\text{SmC}^*-\text{SmC}_\alpha^*$  или  $\text{Sm}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*$ ) поверхностное упорядочение подавляет короткошаговую спираль. Для перехода  $\text{SmC}^*-\text{SmC}_\alpha^*$  нет данных по толщинной зависимости температур переходов и направления электрической поляризации. Однако поскольку в отличие от  $\text{SmC}_A^*$  направление поляризации в плёнках  $\text{SmC}^*$  не зависит от чётности числа слоёв в плёнке, при переходах можно ожидать образования структур с другим типом поляризации, чем в случае низкотемпературной  $\text{SmC}_A^*$  фазы.

### §3.3 Ориентационные дефекты в плёнках

Кроме  $2\pi$ -стенок обычного вида, в структурах, образующихся при высокой температуре, можно наблюдать дефекты другого типа. На рисунке 3.12 приведены фотографии (поляризаторы раскрещены) двух типов таких стенок при большой величине электрического поля. Эти линейные дефекты будем называть стенками типа  $W_1$  и  $W_2$ , чтобы отличить их от классических  $2\pi$ -стенок. Такие дефекты разделяют области с одним и тем же направлением ориентации  $\mathbf{c}$ -директора и в этом смысле также являются  $2\pi$ -стенками. Однако, в отличие от обычной стенки, в деполяризованном свете  $W_1$ -стенка выглядит как три светлые полосы (рис. 3.12а).  $W_2$ -стенка (рис. 3.12б), так же как и обычная  $2\pi$ -стенка, состоит из двух полос, но их ширина может существенно различаться. Тройные стенки, аналогичные  $W_1$ -стенкам, наблюдались в работе [79] в плёнках неполярного смектика  $C$  (рацемической смеси изомеров полярного ЖК) при высокой температуре. Было показано, что в низком поле  $\mathbf{c}$ -директор ориентируется перпендикулярно полю, но его ориентация не зависит от знака поля, поэтому в низком поле  $2\pi$ -стенки не образуются. В высоком поле, большем некоторого критического  $E_c$ ,  $\mathbf{c}$ -директор паралелен полю, в этом состоянии наблюдались как классические  $2\pi$ -стенки, так и тройные стенки.

Поведение стенок в поле, близком к полю, вызывающему переход в состояние с продольной поляризацией, демонстрирует, что середина  $W_1$ -стенки и более широкая полоса  $W_2$ -стенки содержит участок структуры, соответствующей низкому полю, т.е. структуры с продольной поляризацией. При уменьшении поля  $W_1$ -стенка расширяется (рис. 3.13а). В появившейся области плёнка находится в состоянии

с продольной поляризацией. Похожую трансформацию испытывает  $W_2$ -стенка. Область с продольной поляризацией макроскопических размеров на рисунке 3.13b образовалась из широкой полосы  $W_2$ -стенки (рис. 3.12b) при уменьшении величины поля. В дальнейшем эта область увеличивается в размерах и занимает весь образец.

Структура стенок может быть описана при рассмотрении микроскопической модели переориентации  $\mathbf{c}$ -директора в смектических слоях при переходе от структуры с продольной поляризацией  $S_L$  к структуре с поперечной поляризацией  $S_T$  (рис. 3.14a). В работе [79] был проведён анализ структур, образующихся при независимом повороте  $\mathbf{c}$ -директора в двух половинах плёнки. Состояния с продольной поляризацией образуются в результате азимутальной переориентации  $\mathbf{c}$ -директора, которая может происходить только в части смектических слоёв плёнки. В состоянии с продольной поляризацией наблюдались пересекающиеся  $2\pi$ -стенки, что связывалось с переориентацией  $\mathbf{c}$ -директора в двух половинах плёнки, которые слабо связаны друг с другом из-за того, что в центральных слоях плёнки угол наклона молекул мал. Аналогичные рассуждения можно провести и в нашем случае. На рисунке 3.14 показана схема переориентации для двух слоёв в верхней и нижней половинах плёнки. В областях (1) и (5) плёнка находится в состоянии, соответствующем высокому полю, в области (3) — низкому. В этих двух состояниях направление плоскости наклона молекул перпендикулярны друг другу, однако направление поляризации одно и то же. Наиболее простой способ перехода от  $S_T$ -структуры к  $S_L$ -структуре состоит в повороте  $\mathbf{c}$ -директора на угол  $\pi/2$  в противоположных направлениях в верхнем и нижнем слое (переходный участок (2) на рис. 3.14b). Такая переориентация при наблюдении в раскращенных поляризаторах выглядит как переход от тёмного к светлому участку (рис. 3.12b, левая граница состояний). Другой способ переориентации с поворотом  $\mathbf{c}$ -директора в нижней половине плёнки на угол  $3\pi/2$  показан в области (4). В этом случае на границе между состояниями будет наблюдаться темная полоса (рис. 3.12b, правая граница). Уменьшение (увеличение) электрического поля приводит к уширению (сужению) области (3), в которой плёнка обладает структурой с продольной поляризацией.

На рисунке 3.14c схематически показана структура переходных областей (2) и (4), в которых направление  $\mathbf{c}$ -директора поворачивается на угол  $3\pi/2$  в верхней (2) и нижней (4) половинах плёнки. В деполяризованном свете такая структура выглядит

как две тёмные области с двух сторон  $S_L$ -структуры (рис. 3.12а), т.е. тройная  $2\pi$ -стенка (рис. 3.12а). Образование таких стенок возможно благодаря тому, что в центре плёнки угол наклона молекул мал и две половины плёнки слабо связаны. Аналогично  $W_2$ -стенке, в середине  $W_1$ -стенки существует область с направлением плоскости наклона молекул параллельно электрическому полю (центральная светлая часть  $W_1$ -стенки).

Две обычные  $2\pi$ -стенки отталкиваются, когда направление вращения  $\mathbf{c}$ -директора в них одно и то же и притягиваются с последующей аннигиляцией, когда направления противоположны. Поворот  $\mathbf{c}$ -директора в  $W_1$ -стенке только в одной половине плёнки приводит к притягивающему взаимодействию между такими стенками, что ведёт к их частичному перекрытию и образованию необычных стабильных структур из двух стенок (рис. 3.15). Образование таких структур может быть энергетически выгодно по отношению к классической  $2\pi$ -стенке.

### §3.4 Заключение

Исследованы переход  $\text{Sm}C_A^* - \text{Sm}C_\alpha^* - \text{Sm}A$  в тонких плёнках и структура плёнок при высокой температуре. Обнаружено, что в плёнках образуется ряд структур с планарной ориентацией, отличающихся от структуры объёмных образцов. Число промежуточных структур увеличивается с увеличением толщины плёнки, переходы между структурами происходят с изменением направления электрической поляризации на  $90^\circ$ . Температура перехода из антисегнетоэлектрической фазы увеличивается с уменьшением толщины плёнки, толщинная зависимость температуры перехода описывается критической экспонентой с показателем, близким к 0,5. Впервые определена величина параметра порядка в тонких плёнках с антиклинной структурой. Измерена температурная зависимость параметра порядка. При высокой температуре ориентация плоскости наклона молекул зависит от величины электрического поля. В высоком поле плоскость наклона молекул перпендикулярна электрическому полю, в низком параллельна ему. В состоянии с поперечной поляризацией в плёнке могут существовать линейные дефекты необычного типа, отличающиеся от классических  $2\pi$ -стенок. Такие дефекты являются центрами перехода при уменьшении величины электрического поля и служат источниками зарождения участков с продольной

поляризацией.

## ГЛАВА 4

# Расчёт структуры субфаз и фазовых переходов в объёмных образцах и тонких плёнках

Данная глава посвящена расчётам структур и фазовых переходов в полярных смектических жидких кристаллах. С использованием феноменологической теории Ландау с двухкомпонентным параметром порядка рассчитаны структуры в объёмных образцах и тонких плёнках. Получена экспериментально наблюдавшаяся последовательность фаз по температуре. Указано на возможность существования смектической фазы, образованной изменением модуля и фазы параметра порядка. Расчёт показывает возможность образования в тонких плёнках структур, соответствующих наблюдавшимся в эксперименте.

### §4.1 Метод расчёта структур и фазовых переходов

ANNIXY-модель [33, 34, 41, 42] была использована для описания фазовых диаграмм, структур и переходов между ними в объёмных образцах и тонких плёнках. Расчёты структур производились путём численной минимизации свободной энергии. Недавние эксперименты [5–9] позволили определить структуру ряда полярных жидкокристаллических фаз. Некоторые из них могут быть описаны с помощью непрерывных моделей типа теории Ландау. Однако даже для этих фаз непрерывная теория Ландау не может применяться к тонким плёнкам с малым числом слоёв. В этом смысле дискретные модели являются значительно более гибкими и удобными для описания структур в образцах различного типа. Для описания фазовых переходов и структур полярных смектических фаз нами была использована дискретная феноменологическая модель (XY-модель) с взаимодействием молекул в соседних слоях и через один слой [33, 34, 41, 42]. Смектические плёнки моделируются совокупностью  $N$  слоёв с двухкомпонентным параметром порядка  $\xi_i$ , где  $i$  — номер слоя (рис. 4.1). Свободная энергия плёнки толщиной  $N$  слоёв может быть записана в виде разложения по степеням структурного ( $\xi$ ) и полярного ( $\mathbf{P}$ ) параметра порядка [80]. Минимизация этой энергии по отношению к поляризации  $\mathbf{P}$  даёт соотношение между  $\xi$  и  $\mathbf{P}$ . Таким образом, в финальной форме свободная энергия зависит от  $\xi$  с

перенормированными коэффициентами разложения.

Наиболее простое разложение свободной энергии для образца с взаимодействием соседних слоёв и через один слой [33, 41, 42] имеет вид

$$F_0 = F_1 + F_2 + F_3, \quad (4.1)$$

где

$$F_1 = \sum_i \left[ \frac{1}{2} a_0 \xi_i^2 + \frac{1}{4} b_0 \xi_i^4 + \frac{1}{8} a_2 \xi_i \xi_{i+2} \right], \quad (4.2)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1}, \quad (4.3)$$

и

$$F_3 = b_1 \sum_i \xi_i^2 (\xi_{i-1} \xi_i + \xi_i \xi_{i+1}). \quad (4.4)$$

В выражении (4.2)  $a_0 = \alpha(T - T^*)$  и  $b_0$  — коэффициенты Ландау, описывающие переход из SmA в SmC фазу в изолированных слоях.  $F_2$  (взаимодействие соседних слоёв) соответствует обычному градиентному члену непрерывной теории Ландау  $(d\xi/dz)^2$ . Его вклад в энергию стабилизирует синклинную структуру при  $a_1 < 0$  или антиклинную при  $a_1 > 0$ . Необходимо отметить, что в рассматриваемых системах с векторным параметром порядка этот член отвечает не только за флуктуации модуля и фазы параметра порядка, но и за образование субфаз.  $F_3$  также описывает взаимодействие соседних слоёв. Однако так как этот член четвёртого порядка по  $\xi$ , его влияние существенно при больших значениях параметра порядка. Последнее слагаемое в (4.2) может привести к фрустрациям однородного синклинного или антиклинного упорядочения, т.к. при  $a_2 > 0$  оно способствует антиклинной ориентации слоёв через один, что несовместимо ни с синклинной, ни с антиклинной структурами. Эти противоборствующие тенденции могут приводить к образованию соизмеримых или несоизмеримых с толщиной смектического слоя структур.

В разложение свободной энергии также были добавлены другие члены. Известно [33, 41, 42], что если учитывать взаимодействие соседних слоёв только в билинейной форме (4.3), при всех температурах ниже SmA образуется фаза SmC(SmC<sub>A</sub>) при  $|a_1/a_2| > 1$  и фаза SmC<sub>α</sub> при  $|a_1/a_2| < 1$ . Для того, чтобы получить экспериментально

наблюдаемую последовательность фаз по температуре (переход  $\text{Sm}C(\text{Sm}C_A)\text{--}\text{Sm}C_\alpha$ ) можно ввести в разложение свободной энергии барьер для переориентации молекул между синклинным и антиклинным упорядочением. Наиболее простой вид слагаемого, обеспечивающего такой барьер

$$F_4 = a_3 \sum_i [\boldsymbol{\xi}_i \times \boldsymbol{\xi}_{i+1}]^2. \quad (4.5)$$

Из-за "биквадратного" характера (четвёртая степень по  $\xi$ ) этот член, также как и  $F_3$  является более существенным при низких температурах, когда угол наклона молекул велик.

Фаза  $\text{Sm}C_\alpha^*$  наблюдается в веществах с хиральными молекулами. Хиральное взаимодействие обычно описывается так называемым членом Лифшица, который может быть взят в виде

$$F_5 = f \sum_i [\boldsymbol{\xi}_i \times \boldsymbol{\xi}_{i+1}]_z. \quad (4.6)$$

Как было показано [81], в некоторых веществах смектическая фаза может быть весьма близка к трикритической точке Ландау, поэтому для корректного описания температурной зависимости  $\theta$  в свободную энергию нужно включать член шестого порядка

$$F_6 = c \sum_i \xi_i^6, \quad (4.7)$$

где коэффициент  $c$  (также как  $\alpha$  и  $b_0$ ) положителен. Однако расчёты показывают, что хотя учёт этого члена приводит к изменению температурной зависимости  $\theta$ , он качественно не меняет результаты по структуре фаз и фазовым переходам. Поэтому расчёты в ряде случаев проводились без учёта члена шестого порядка в свободной энергии.

В тонких плёнках существуют два эффекта, связанные с наличием поверхности. Первый эффект чисто геометрический, он связан с отсутствием смектических слоёв с одной стороны поверхности, из-за чего нарушается трансляционная инвариантность ЖК. Поэтому свойства ЖК вблизи границы и на границе будут отличаться от свойств в объёме. В настоящих расчётах этот эффект учитывается автоматически благодаря отсутствию части взаимодействий для слоёв близких к границе. Кроме этого, существует модификация поверхностных слоёв, связанная с тем, что поверхность



является физической границей между различными средами. В смектических плёнках этот эффект в основном выражается в том, что поверхностное натяжение подавляет флуктуации смектика на поверхности [18]. Благодаря этому поверхностные слои более упорядочены по сравнению с объёмными, в частности, переходы на поверхности, например, переход в структуру без наклона молекул, происходят при более высокой температуре, чем в объёме. Чтобы учесть физическое изменение поверхностных слоёв, первый член свободной энергии  $F_1$  для них брался в виде [41]

$$\frac{1}{2}\alpha'(T - T_s)(\xi_1^2 + \xi_N^2), \quad (4.8)$$

где  $T_s$  — температура перехода в поверхностных слоях при отсутствии межслоевых взаимодействий.

Расчёты проводились с использованием программ трёх типов. Первый из способов нахождения структур объёмных образцов заключался в том, что минимум энергии находился для набора пробных структур (например, для синклинной, антиклинной, структуры с короткошаговой спиралью и т.д.). Из них выбиралась структура, соответствующая минимуму энергии. Другим вариантом расчёта была минимизация свободной энергии для плёнки с периодическими граничными условиями. При использовании этой программы не нужно было задаваться определённым набором структур, но (из-за того, что структура должна быть периодична на толщине плёнки) периодичность получившихся структур могла составлять только целое число слоёв, то есть в результате расчётов могли получаться только соизмеримые структуры. Поэтому дополнительно проводился расчёт энергии несоизмеримой короткошаговой структуры, соответствующей фазе  $\text{Sm}C_\alpha^*$ , и её энергия сравнивалась с минимумом энергии для соизмеримых структур. Третьим вариантом определения структур был расчёт структуры в плёнке с большим числом слоёв со "свободными границами", т.е. с теми же значениями  $T_s$  и  $\alpha$  в поверхностных слоях, что и во внутренних. Программа позволяла проводить расчёт для плёнок толщиной до 200 слоёв. Как показали расчёты, структура в центральной части плёнки оставалась практически неизменной при увеличении толщины плёнки при  $N > 25$ . Минимизация проводилась по  $\theta_i$  и  $\varphi_i$  во всех слоях плёнки. Для нахождения глобального минимума энергии процедура минимизации повторялась от 100 до 1000 раз для различных начальных условий (величины фазы и модуля параметра порядка в смектических слоях). Последние

два варианта расчётов проводились с использованием программы минимизации, составленной В.М. Жилиным.

Соответствие между результатами, полученными различными методами расчёта, было достаточно хорошим, например, температуры фазовых переходов совпадали с точностью лучше 0,2К. Формально использованные нами процедуры расчёта не являются полностью исчерпывающими по отношению ко всем возможным структурам (т.к. не существует точного алгоритма минимизации для произвольных несоизмеримых структур). Тем не менее, хорошее согласие между значениями  $\theta_i$  и  $\varphi_i$ , полученных разными методами, совпадение температур фазовых переходов позволяет считать, что в процессе расчётов не были потеряны какие-либо структуры. В следующем разделе представлены результаты расчётов структур для объёмных образцов.

#### §4.2 Структура субфаз объёмных образцов

Для того, чтобы сопоставить полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными, в качестве одной из осей фазовых диаграмм использовалась температура. Это позволило более легко сравнивать результаты расчётов и экспериментов. Величина  $b_0$  в расчётах бралась равной 1.

##### §4.2.1 Фазовая диаграмма для свободной энергии в виде $F = F_1 + F_2 + F_4$

Последовательность фаз  $\text{SmC}^*(\text{SmC}_A^*)\text{--SmC}_\alpha^*\text{--SmA}$  может быть получена добавлением к базовой  $(F_1 + F_2)$  свободной энергии члена  $F_4$ , который соответствует энергетическому барьеру между синклинным и антиклинным упорядочением. На рисунке 4.2 показана фазовая диаграмма в координатах  $T - T_0$  и  $a_1/a_2$ , где  $T_0$  — температура перехода из  $\text{SmA}$  в фазу с наклонными молекулами. Фазовая диаграмма рассчитывалась для разных значений параметра  $a_1$ , другие параметры равнялись  $\alpha = 0,01\text{K}^{-1}$ ,  $a_2 = 0,02$ ,  $a_3 = 0,05$ . В присутствии энергетического барьера  $F_4$  структура  $\text{SmC}(\text{SmC}_A)$  наблюдается как при  $|a_1/a_2| > 1$  так и при  $|a_1/a_2| < 1$ . В фазе  $\text{SmC}_\alpha^*$  вблизи перехода в  $\text{SmA}$  величина шага спирали практически не зависит от  $F_4$ , т.е. такая же, как без этого члена (влияние  $F_4$  уменьшается при уменьшении  $\theta$ ). Как и можно было ожидать, когда межслоевое взаимодействие  $F_2$  уменьшается, ширина

фазы  $\text{Sm}C_\alpha^*$  увеличивается; вблизи  $|a_1/a_2| = 1$  образуется структура с периодом 4 слоя. Переход от  $\text{Sm}C$  к этой структуре происходит через промежуточную фазу (Рис. 4.2). В случае положительных  $a_1$  это 3-слойная структура, при отрицательных  $a_1$  — 6-слойная структура. При учёте хирального взаимодействия эти структуры становятся непланарными. 4-слойная и 3-слойная структуры могут рассматриваться как аналоги фаз  $\text{Sm}C_{FI2}^*$  и  $\text{Sm}C_{FI1}^*$ . При соответствующем выборе параметров получается последовательность фаз по температуре  $\text{Sm}C^*-\text{Sm}C_\alpha^*-\text{Sm}A$ ,  $\text{Sm}C_A^*-\text{Sm}C_\alpha^*-\text{Sm}A$ , совпадающая с наблюдаемой в экспериментах. Различие между 3-слойной и 4-слойной структурами не сводится к чисто количественному различию их периодов. Существует также качественное отличие, которое проявляется в том, что в 4-слойной структуре только фаза параметра порядка меняется от слоя к слою, а в 3-слойной (и 6-слойной) структуре не только фаза, но и модуль параметра порядка  $\theta_i$  различен в различных слоях. Угол  $\theta_i$  больше в слое, который имеет одинаковую ориентацию по отношению к двум соседним слоям (для 3-слойной структуры это антиклинная ориентация, для 6-слойной структуры — синклинная). Обе структуры отличаются друг от друга изменением фазы параметра порядка в элементарной ячейке, однако если принимать во внимание только изменение модуля параметра порядка, обе эти структуры будут иметь период 3 слоя.

Другой характерной чертой фазовой диаграммы является различие структуры  $\text{Sm}C_\alpha^*$ -фазы для положительных и отрицательных  $a_1$ . На возможность существования различных типов  $\text{Sm}C_\alpha^*$  было недавно указано экспериментально [82]. В данном случае при  $a_1 < 0$  шаг спирали увеличивается при уменьшении температуры, т.е. спираль раскручивается при переходе в фазу  $\text{Sm}C$ . При  $a_1 > 0$  вблизи перехода в  $\text{Sm}C_A$  локальная структура  $\text{Sm}C_\alpha^*$ -фазы напоминает антиклинную структуру, закрученную в длинную спираль. Шаг спирали, также как в случае  $a_1 < 0$  увеличивается при уменьшении температуры. Однако такое описание подходит только для спирали с большим шагом. Когда шаг существенно уменьшается, нельзя говорить об антиклинной ориентации соседних слоёв. При  $a_1 > 0$  в низкотемпературном диапазоне шаг спирали  $\text{Sm}C_\alpha^*$  только незначительно превышает два слоя и увеличивается с температурой. Такое поведение при  $a_1 > 0$  противоположно поведению при  $a_1 < 0$ . Нужно отметить, что для различных веществ экспериментально наблюдалось как уменьшение, так и увеличение шага спирали  $\text{Sm}C_\alpha^*$  с температурой [5–8, 83].

§4.2.2 Фазовая диаграмма для свободной энергии в виде  $F = F_0$ ,  $F = F_0 + F_6$  и

$$F = F_0 + F_4 + F_6$$

Другим способом получить последовательность фаз  $\text{SmA-SmC}_\alpha\text{-SmC}(\text{SmC}_A)$  является включение члена  $F_3$  в разложение свободной энергии. На рисунке 4.3 показана фазовая диаграмма для свободной энергии  $F_0$ . Как и в предыдущем случае, фаза  $\text{SmC}_\alpha$  появляется при  $|a_1/a_2| < 1$ . Добавление члена шестой степени  $F_6$  (заполненные символы) несколько изменяет температуры переходов, но качественно не меняет форму и топологию фазовой диаграммы. Кружки соответствуют фазовой диаграмме, рассчитанной когда как  $a_1$ , так и  $b_1$  меняют знак при переходе через  $a_1 = 0$ . Треугольники и пунктирная линия показывают границу фазы  $\text{SmC}_A$  при положительном  $b_1$  в левой части фазовой диаграммы. В этом случае ниже пунктирной линии наблюдается  $\text{SmC}_A$ -фаза. Тип других структур зависит от отношения  $a_1/a_2$ . При сравнительно большом  $|a_1/a_2|$ ,  $a_1 < 0$ ,  $b_1 > 0$  кроме  $\text{SmC}_A$  существуют другие соизмеримые структуры. Ещё более богатая фазовая диаграмма может быть получена с учётом барьерного члена  $F_4$ . На рисунке 4.4 приведён пример температурной зависимости угла наклона и параметра ячейки в различных структурах. Добавление члена Лифшица приводит к образованию непланарных структур, показанных в верхней части рис. 4.4b (вид вдоль оси  $\mathbf{z}$ ). Оптические данные [7, 8, 83, 84] показывают, что азимутальная ориентация молекул в фазе  $\text{SmC}_{FI1}^*$  характеризуется clock model с разупорядочением, и полярная анизотропия этой фазы достаточно высока. Угол разупорядочения  $\delta$  составляет около  $30^\circ$ . Структуры на рисунке 4.4 появляются в последовательности, наблюдающейся в классическом антисегнетоэлектрике МНРОВОС в образцах с высокой оптической чистотой [80]. Как уже упоминалось ранее, в 3-слойной структуре угол наклона молекул имеет разную величину в различных слоях. Эксперименты по динамическому рассеянию света [84] позволяют утверждать, что коэффициенты межслоевых взаимодействий в свободной энергии могут быть близки по величине к внутрислоевым членам. Этот важный вывод свидетельствует в пользу правильности результатов расчётов структуры фазы  $\text{SmC}_{FI1}^*$ , так как изменение  $\theta_i$  от слоя к слою связано с межслоевыми взаимодействиями.

Таким образом, результаты расчётов фазовых диаграмм показывают, что основные свойства структуры фазы  $\text{SmC}_\alpha^*$  могут быть описаны с использованием одного из

членов четвёртого порядка в свободной энергии ( $F_3$  или  $F_4$ ), однако для полного описания структур субфаз и экспериментально наблюдаемых последовательностей фаз необходимо учитывать и другие члены в свободной энергии ( $F_3$ ,  $F_4$  и  $F_5$ ).

### §4.2.3 Влияние хиральности на структуру фаз

Учёт молекулярной хиральности приводит к ряду структурных изменений фаз  $\text{SmC}$ -типа. Как было обнаружено, наиболее сильные эффекты вызываются совместным действием хирального и фрустрационного взаимодействий. В соизмеримых фазах это приводит к образованию непланарных 3-слойных и 4-слойных структур с большим углом разупорядочения  $\delta$ . Даже в случае сравнительно маленькой хиральности, когда в фазе  $\text{SmC}^*$  ( $\text{SmC}_A^*$ ) угол поворота молекул от слоя к слою порядка нескольких градусов, угол  $\delta$  может составлять десятки градусов. Обычно закрутка плоскости наклона молекул в  $\text{SmC}^*$  фазе связывается с хиральным взаимодействием. В действительности сдвиг фазы между соседними слоями  $\varphi_{i+1} - \varphi_i$  не только в  $\text{SmC}_\alpha^*$ -фазе, но и в  $\text{SmC}^*$  определяется и хиральным, и фрустрационным взаимодействием. В объёмном образце  $\text{SmC}^*$  вблизи перехода в  $\text{SmA}$  фазу поворот плоскости молекул в отсутствие фрустрации равен

$$\Delta\varphi_0 = \frac{2f}{\sqrt{a_1^2 + 4f^2}}. \quad (4.9)$$

Если присутствуют оба эффекта (взаимодействия), то  $\Delta\varphi$  можно записать в виде

$$\sin(\Delta\varphi - \Delta\varphi_0) = \frac{a_2}{2\sqrt{a_1^2 + 4f^2}} \sin 2\Delta\varphi, \quad (4.10)$$

где  $\Delta\varphi_0$  даётся (4.9). Выражения (4.9) and (4.10) записаны в квадратичном приближении по  $\xi$ . Вблизи фазового перехода  $\text{SmC}^*(\text{SmC}_A^*)\text{-SmA}$  при величине шага спирали  $p$  более  $10^2$  смектических слоёв, выражение (4.10) может быть записано в более компактной форме

$$p = p_0 (1 - |a_2/a_1|), \quad (4.11)$$

где  $p_0$  — шаг спирали в отсутствие фрустрации. Таким образом, в присутствии хирального и фрустрационного взаимодействий может существовать своеобразное "взаимодействие" (взаимное влияние) между этими эффектами, которое может

существенно изменить структуру фаз. На рисунке 4.5а показано изменение температурной зависимости шага спирали при увеличении фрустрационного взаимодействия. Заполненные символы соответствуют случаю, когда отсутствует  $\text{Sm}C_{\alpha}^*$ -фаза, т.е. когда в отсутствие хирального взаимодействия структура была бы плоской (шаг спирали равен  $\infty$ ). Если учитывать только хиральное взаимодействие, шаг спирали  $\text{Sm}C^*$  велик даже вблизи перехода в фазу  $\text{Sm}A$ . Однако при комбинированном действии хирального и фрустрационного членов вблизи перехода  $\text{Sm}C^*-\text{Sm}A$  появляется короткошаговая структура (рис. 4.5а). Эта структура напоминает фазу  $\text{Sm}C_{\alpha}^*$ , температурная зависимость шага спирали также соответствует температурной зависимости в  $\text{Sm}C_{\alpha}^*$ -фазе (кривая 4 вычислена при  $a_1/a_2 = -0,97$ , т.е. для случая, когда фаза  $\text{Sm}C_{\alpha}^*$  образуется без хирального взаимодействия). Изменение структуры фаз  $\text{Sm}C^*$  и  $\text{Sm}C_{\alpha}^*$  при увеличении коэффициента  $f$  показано на рис. 4.5b. При  $f = 0$  (в отсутствие хирального взаимодействия) фазовый переход  $\text{Sm}C^*-\text{Sm}C_{\alpha}^*$  проявляется в образовании закрученной структуры (рис. 4.5b, заполненные символы). Хиральное взаимодействие приводит к ненулевой закрутке во всём температурном диапазоне существования наклонных структур. В этом случае, строго говоря, нельзя сказать, где происходит переход, так как симметрия фаз одна и та же и происходит плавное непрерывное изменение модуля и фазы параметра порядка. Подобное непрерывное изменение шага спирали недавно наблюдалось в температурной области  $\text{Sm}C^*$  и  $\text{Sm}C_{\alpha}^*$  фаз [9].

#### §4.2.4 Структуры с изменением модуля параметра порядка

Важным результатом расчётов структур (рис. 4.2–4.4) является различное значение модуля параметра порядка в неэквивалентных слоях 3-слойной и 6-слойной структуры. 6-слойная структура до настоящего времени не наблюдалась в эксперименте, однако 3-слойная структура аналогична фазе  $\text{Sm}C_{F11}^*$ , наблюдающейся во многих антисегнетоэлектрических веществах. Разница  $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_{23}$  может составлять 15–20% для планарной структуры. Учёт хиральности и индуцируемого ей разупорядочения плоскости наклона молекул приводит к уменьшению этого различия, однако оно остаётся ненулевым. Таким образом, в 3-слойной (6-слойной) структуре слои отличаются не только фазой, но и модулем параметра порядка.

Необходимо отметить, что эта возможность также следует непосредственно из симметрии фазы  $\text{Sm}C_{FI1}^*$ . Важность этого результата в том, что он даёт указание на первую смектическую структуру, образованную изменением как фазы, так и модуля параметра порядка от слоя к слою. Ранее считалось, что все смектические наклонные структуры в объёмном образце образованы изменением от слоя к слою только фазы параметра порядка, а модуль остаётся постоянным.

Различие в величинах  $\theta_i$  должно привести к модуляции толщин смектических слоёв в элементарной ячейке. Из соотношения  $d_i = d_0 \cos \theta_i$  можно получить, что для различных (разумных) значений  $\theta_i$  относительная разница  $\Delta d/d$  может составлять от 0,3% до 1,2%. Такая модуляция должна приводить к появлению дополнительных сателлитных пиков в нерезонансном рассеянии при волновых векторах  $mQ_0/3$ ,  $m = 3n \pm 1$ . В модели с синусоидальной электронной плотностью в смектических слоях отношение "дополнительных" Фурье-гармоник электронной плотности к основной гармонике может быть найдено как

$$\frac{A_{2/3}}{A_0} = \frac{36\sqrt{3}}{25\pi} \frac{\Delta d}{\bar{d}} \quad (4.12)$$

для  $Q_z = 2Q_0/3$  и

$$\frac{A_{4/3}}{A_0} = \frac{72\sqrt{3}}{49\pi} \frac{\Delta d}{\bar{d}} \quad (4.13)$$

для  $Q_z = 4Q_0/3$ , где  $\Delta d$  — разница толщин слоёв.

### §4.3 Тонкие плёнки антисегнетоэлектрического жидкого кристалла при высокой температуре

Физическая модификация поверхностных слоёв по отношению к объёмным учитывалась в расчётах путём изменения свободной энергии для поверхностных слоёв (4.8). Выбор различных условий на поверхности (т.е. параметров в (4.8)) может привести к увеличению [23, 34] или к уменьшению [33, 34] по отношению к объёмному образцу температуры перехода из  $\text{Sm}A$  фазы в структуру с наклонными молекулами. Экспериментально надёжно установлено, что наклонные структуры в плёнках образуются при более высоких температурах, чем в объёмных образцах как для синклинного так и для антиклинного упорядочения. Это связано с тем, что из-за довольно большого поверхностного натяжения флуктуации параметра порядка в

поверхностных слоях подавлены, что вызывает повышение температуры перехода на поверхности  $T_s$ . В расчётах температура  $T_s$  выбиралась такой, чтобы разница температур между переходами в объёмном образце и сверхтонкой плёнке толщиной 2 слоя составляла экспериментально наблюдаемую величину порядка 30 К. Результаты расчётов показывают, что изменение  $\alpha'$  в разумных пределах (около 40%) приводит к сдвигу температур переходов в плёнках, однако не вызывает качественного изменения структур плёнок и последовательности переходов. Поэтому величина  $\alpha'$  бралась такой же, как и во внутренних слоях.

На рисунке 4.6 показаны результаты расчёта профиля угла наклона  $\theta$  в плёнке толщиной 6 слоёв для случая, соответствующего фазовой диаграмме рисунка 4.3 с  $|a_1/a_2| = 0,4$  при учёте члена шестого порядка. Расчёты были проведены для низкотемпературного синклинного упорядочения ( $a_1/a_2 = -0,4$ , рис. 4.3а) и антиклинного упорядочения ( $a_1/a_2 = 0,4$ , рис. 4.3б). Без хирального члена структуры являются планарными. Поверхностное упорядочение приводит к увеличению угла наклона от центра плёнки к поверхности. При температурах, превышающих температуру перехода в объёмном образце, происходит переориентация плоскости наклона молекул в плёнке (рис. 4.6). Относительное направление плоскости наклона молекул в двух центральных слоях изменяется на противоположное: антиклинное на синклинное, синклинное на антиклинное (рис. 4.6а,б). Однако относительная азимутальная ориентация молекул в других частях плёнки (верхней и нижней) остаётся неизменной. Как показано на рисунке 4.6, переход происходит скачком, ниже и выше перехода структура является планарной. В плёнке с чётным числом слоёв после перехода угол наклона молекул в центральных слоях остаётся ненулевым. В плёнках с нечётным числом слоёв ( $N = 5$ , рис. 4.7) после перехода угол наклона молекул в центральном слое равен нулю. Добавление члена Лифшица приводит к тому, что угол становится ненулевым и в центральном слое. Однако даже для случая нулевого угла в центральном слое верхняя и нижняя половины плёнки связаны между собой из-за взаимодействия молекул через один слой: антиклинная ориентация молекул в соседних с центральным слоях получается как в случае низкотемпературной синклинной, так и антиклинной структуры (рис. 4.7).

На рисунке 4.8 показана температура перехода из низкотемпературной фазы для плёнок различных толщин. Переход происходит, когда угол в центре плёнки



достаточно мал, т.е. когда взаимодействие молекул через один слой становится сравнимым со взаимодействием соседних слоёв. Это повышает температуры фазовых переходов в тонких плёнках. Толщинная зависимость находится в согласии с экспериментально наблюдавшейся (рис. 3.3).

При дальнейшем увеличении температуры происходит второй переход (рис. 4.6). Температура этого перехода также увеличивается с уменьшением толщины плёнки (для плёнки толщиной 5 слоёв второй переход происходит за пределами температурной шкалы рис. 4.7). Так же, как и для первого перехода, новая структура остаётся плоской. Таким образом, объёмная фаза  $\text{SmC}_\alpha$  в тонких плёнках заменяется серией переходов между планарными структурами. При переходах симметрия плёнки по отношению к её центру изменяется: антисимметричная-симметричная-антисимметричная для низкотемпературного синклинного состояния (рис. 4.6a) и симметричная-антисимметричная-симметричная для низкотемпературного антиклинного состояния (рис. 4.6b). Для полярных структур такое изменение симметрии должно приводить к изменению направления поляризации плёнок на  $90^\circ$  независимо от природы поляризации в плёнке. Направление поляризации определяется симметрией плёнки: в симметричных относительно центрального слоя структурах она параллельна плоскости наклона молекул, в антисимметричных структурах перпендикулярна ей.

Рассмотрим более подробно вопрос о направлении поляризации в тонких плёнках. Сначала рассмотрим более простой случай низкотемпературной синклинной фазы (рис. 4.6a, 4.7a). В таком состоянии в полярных структурах направление поляризации перпендикулярно плоскости наклона молекул (поперечная поляризация  $\mathbf{P}_\perp$  сегнетоэлектрического ЖК). После первого перехода направление поляризации становится продольным (параллельным плоскости наклона молекул,  $\mathbf{P}_\parallel$ ). Следующий переход происходит вновь в структуру с поперечной поляризацией. Продольная поляризация возникает из-за внутрислоевой поляризации, параллельной плоскости наклона молекул, а также из-за поверхностной поляризации. В структуре, возникающей после первого перехода (рис. 4.6a, 4.7a), в верхней и нижней половинах плёнки поперечные поляризации направлены в противоположные стороны, т.е. они взаимно компенсируются. Напротив, направление продольной поляризации в верхней и нижней частях плёнки одно и то же, таким образом суммарная поляризация  $\mathbf{P}_\parallel \neq 0$ .

Аналогичные рассуждения справедливы и для других структур.

Более сложной будет ситуация для последовательности структур, образующихся из антиклинной фазы (рис. 4.6b, 4.7b). Даже в антисегнетоэлектрической фазе симметрия плёнки различна [29, 30]: симметричные структуры в плёнках с чётным числом слоёв, антисимметричные в плёнках с нечётным числом слоёв. Симметричный анализ антиклинных структур  $\text{Sm}C_A^*$ , проведённый в работах [29, 30], был подтверждён экспериментально [29, 30]. В наших расчётах для плёнок с чётным числом слоёв образуется следующая последовательность структур (рис. 4.6b): симметричная (продольная поляризация)–антисимметричная (поперечная поляризация)–симметричная (продольная поляризация). В плёнках с нечётным числом слоёв симметрия структур противоположная, и, следовательно, направление электрической поляризации отличается на  $90^\circ$ . Подобная последовательность полярных структур действительно наблюдалась нами в плёнках антисегнетоэлектрического ЖК, обладающего фазой  $\text{Sm}C_\alpha^*$  в объёмном образце [85, 86].

В расчётах была получена переориентация плоскости наклона молекул в центре плёнки в широком диапазоне параметров (например, в плёнке толщиной 6 слоёв во всём диапазоне фазовой диаграммы рис. 4.3, светлые кружки). При некоторых значениях параметров модели, в особенности в толстых плёнках и в случае широкой фазы  $\text{Sm}C_\alpha^*$ , переориентация на  $180^\circ$  в центре плёнки происходит через промежуточную закрученную структуру. Однако даже в этом случае поворот плоскости наклона молекул происходит в основном в центральных слоях плёнки. Необходимо отметить, что приведённые выше симметричные соображения имеют смысл только для планарных структур. В закрученных структурах можно говорить только о усреднённом направлении плоскости наклона молекул по отношению к поляризации.

Расчёты не только предсказывают переход с переориентацией в центре плёнки, но и указывают на возможность переориентации вблизи её поверхностей. Такие переходы могут происходить, в частности, для случая фазовой диаграммы рис. 4.2 для последовательности фаз  $\text{Sm}C(\text{Sm}C_A)\text{–Sm}C_\alpha\text{–Sm}A$ . В этом случае переориентация происходит между вторым и третьим слоем от поверхности (рис. 4.9). Физическая причина этого может быть понята из следующих соображений. Для поверхностного слоя взаимодействия уменьшаются в два раза по сравнению с

объёмными слоями. Для ближайшего к поверхности слоя изменяется только взаимодействие через один слой. Таким образом, для границы между первым и вторым слоем фрустрационное взаимодействие меньше взаимодействия соседних слоёв. Противоположная ситуация реализуется для границы между вторым и третьим слоем. Из-за сравнительно большой величины  $\theta_1$  в поверхностном слое фрустрационное взаимодействие  $(1/8)a_2\theta_1\theta_3$  может превысить взаимодействие, стабилизирующее однородную структуру  $(1/2)a_1\theta_2\theta_3$ . При дальнейшем повышении температуры, аналогично описанному выше случаю (рис. 4.6, 4.7), происходит переход в центре плёнки (рис. 4.9, второй переход). Следует отметить, что переход у поверхности происходит, когда  $\theta$  на границе существенно превосходит значение угла наклона в других слоях. При увеличении взаимодействия ближайших слоёв различие между  $\theta$  на поверхности и в других слоях уменьшается, что подавляет переход вблизи поверхности. Первый переход происходит в середине плёнки. Нужно заметить, что при переходе вблизи поверхности симметрия плёнки и соответственно направление поляризации в ней не изменяются.

#### §4.4 Заключение

С использованием феноменологической теории Ландау фазовых переходов проведены расчёты фазовых переходов и структур в объёмных образцах и тонких плёнках смектических жидких кристаллов. Впервые проведены расчёты с минимизацией свободной энергии как по фазе, так и по модулю параметра порядка. Получена последовательность фаз по температуре, совпадающая с наблюдавшейся экспериментально. Показано, что в  $\text{Sm}C_{FI}^*$  как фаза, так и модуль параметра порядка меняется от слоя к слою. Проведены расчёты структур в тонких плёнках антисегнетоэлектрика и показано, что в плёнках могут образовываться планарные структуры. Переходы между структурами должны сопровождаться изменением направления поляризации на  $90^\circ$ . Температуры переходов увеличиваются с уменьшением толщины плёнки. Результаты расчёта структур в плёнках соответствуют экспериментально наблюдавшимся.

## ГЛАВА 5

### Капли нематика и изотропной жидкости в смектических плёнках

Данная глава посвящена исследованию поведения включений (капель высоко-температурной фазы, смектических островов) и структур, образованных каплями, в смектических плёнках. Включения (капли) удерживаются в плёнке силами поверхностного натяжения. Взаимодействие включений реализуется посредством деформации, создаваемой в плёнке включениями. В смектиках с наклонной ориентацией молекул в слоях и большой анизотропией в плоскости плёнки основной механизм взаимодействия связан с деформацией двумерного молекулярного поля в плоскости плёнки. Включения с таким типом взаимодействия впервые исследованы в плёнках, ориентированных магнитным полем. При малой анизотропии в плоскости плёнки также наблюдалось взаимодействие включений, которое может быть связано с деформацией смектических слоёв. Исследования включений проведены на плёнках толщиной от 10 до 300 смектических слоёв.

#### §5.1 Капли в смектических плёнках, ориентированных магнитным полем

Имеющиеся к настоящему времени теории [49–51, 57] предсказывают возможность образования различных структур из включений в ЖК средах в зависимости от анизотропии и силы межчастичного взаимодействия. Большинство теоретических исследований [43, 45, 49–56, 87–90] включений в ЖК (за исключением [57] для дипольной конфигурации) как для трёхмерной, так и для двумерной геометрии проводилось для нематика, в котором направления  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  эквивалентны. Рассмотрим, к каким изменениям приводит двумерность плёнки и векторность  $\mathbf{c}$ -директора (неэквивалентность направлений  $\mathbf{c}$  и  $-\mathbf{c}$ ). В трёхмерном нематике для планарных граничных условий топологические дефекты локализуются на поверхности сферы. Это связано с топологией сферы, которую 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 капли, так и вблизи неё. С другой стороны, векторность молекулярного поля ( $\mathbf{c} \neq -\mathbf{c}$ ) ограничивает типы возможных дефектов в ЖК

среде: обязательная локализация двух топологических дефектов с топологическими зарядами  $s = -1/2$  на границе капли связана с топологической невозможностью существования дефектов с  $s = \pm 1/2$  в смектике  $C$ .

К настоящему времени не все из предсказываемых структур и межчастичных взаимодействий наблюдались экспериментально [57, 91–93]. Частично это связано с тем, что при исследованиях включений в плёнках  $\mathbf{c}$ -директор не был ориентирован, что затрудняло идентификацию взаимодействий и исследование ориентационных дефектов. До настоящего времени основным методом получения однородной ориентации  $\mathbf{c}$ -директора в плёнках было использование электрического поля, направленного в плоскости плёнки. Этот метод подходит только для плёнок, обладающих электрической поляризацией, однако и в этом случае он оказывается плохо применимым для ориентации  $\mathbf{c}$ -директора в плёнках с включениями. Электрическое поле вызывает движение вещества, связанное с электропроводностью, что приводит к движению включений и к частичной разориентации  $\mathbf{c}$ -директора. Значительно более предпочтительным 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  $C$ .

Главный вопрос, на который нужно ответить при исследовании включений в веществе с большой анизотропией в плоскости плёнки — распределение молекулярного поля вблизи отдельной капли. Это распределение ответственно за взаимодействие между частицами и за типы структур, образующихся из частиц. На рисунке 5.1 приведены фотографии смектических  $C$  плёнок с каплями нематика. Изображения получены в скрещенных поляризаторе и анализаторе с ориентацией поляризатора параллельно направлению  $\mathbf{c}$ -директора вдали от капель (вертикальное направление). В такой геометрии участки образца, в которых ориентация молекулярного поля нарушена, выглядят светлыми. В данных наблюдениях использовались сравнительно слабые магнитные поля ( $\sim 1\text{кЭ}$ ), которые упорядочивают направление  $\mathbf{c}$ -директора на далёких расстояниях от капель, но не вносят существенного изменения в ориентацию  $\mathbf{c}$ -директора вблизи включений. Характерные расстояния, на которых происходит изменение направления  $\mathbf{c}$  или магнитная корреляционная длина  $\xi = (K/\chi_a)^{1/2}/H \sin \theta$  [94]. Для типичных значений  $K = 10^{-6}$  эрг/см,  $\chi_a = 10^{-7}$  и  $\theta = 30^\circ$  величина

$\xi \sim 60$  мкм, что является достаточно большой величиной в масштабе размеров капель. Таким образом, можно утверждать, что вблизи капель ориентация  $\mathbf{c}$ -директора определяется граничными условиями и величиной упругой константы, а магнитное поле не вносит заметных искажений в конфигурацию  $\mathbf{c}$ .

Пространственное распределение  $\mathbf{c}(r)$  описывается уравнением Лапласа  $\Delta c(\varphi, r) = 0$ , решение которого при больших  $r$  может быть представлено в виде разложения по мультиполям:  $c = C^\mu + D^\mu + Q^\mu$  [57], где  $C^\mu$ ,  $D^\mu$  и  $Q^\mu$  соответственно кулоновская, дипольная и квадрупольная часть. Существенно, что появление различных членов разложения диктуется симметрией системы. В плёнках одного и того же вещества было наблюдеено три типа конфигурации молекулярного поля (рис. 5.1), разложение которого по мультиполям начинается соответственно с  $C^\mu$ ,  $D^\mu$  и  $Q^\mu$  при одной и той же глобальной планарной ориентации молекул на границе капли. Из симметрии рисунков 5.1 можно заключить, что мультипольное разложение для молекулярного поля начинается с квадрупольного члена для капель на рисунке 5.1a и дипольного на рисунке 5.1b. Капли с квадрупольной конфигурацией молекулярного поля ранее наблюдались в неориентированных плёнках [93, 95]. Наблюдение плёнок в магнитном поле при различных положениях поляризатора и анализатора позволяют определить конфигурацию молекулярного упорядочения вблизи капли. Дипольная конфигурация рис. 5.1b с ориентацией полярной оси перпендикулярно  $\mathbf{c}$ -директору была предсказана теоретически [57], однако ранее вблизи капель не наблюдалась. Для случая кулоновского взаимодействия на рис. 5.1c приведена фотография капли внутри кругового смектического острова большей толщины по сравнению с основной частью плёнки (размер смектического острова больше размера фото 5.1c).  $\mathbf{c}$ -директор ориентирован параллельно границе участков плёнки разной толщины. В этом случае ориентация молекулярного поля может быть восстановлена из вида текстуры без использования магнитного поля. Вблизи капли (рис. 5.1c) конфигурация  $\mathbf{c}$  круговая. Капли с кулоновским взаимодействием можно наблюдать и в ориентированной плёнке однородной толщины. В этом случае в ориентированной плёнке светлые полосы группируются попарно, образуя две  $\pi$ -стенки, отходящие от капли. Стенки ориентированы параллельно направлению невозмущённого  $\mathbf{c}$ -директора. Такая ориентация стенок согласовывает ориентацию  $\mathbf{c}$ -директора вдали от капли и на её границе. На рисунке 5.2 показана геометрия молекулярного поля для трёх экспериментально

наблюдавшихся случаев.

Рождение капель происходит различным образом в случаях (а), (b) и (с), что связано с необходимостью сохранения топологического заряда системы. Однородно ориентированный образец обладает нулевым топологическим зарядом, в то время как изолированная капля с достаточно сильными однородными граничными условиями (планарными либо нормальными) имеет топологический заряд  $+1$ . Для сохранения зарядовой нейтральности во всём образце, т.е. для того, чтобы директор оставался однородным на бесконечности, зарождение капли должно сопровождаться формированием компенсирующего топологического дефекта с топологическим зарядом  $-1$  [43–47]. Природа этих дефектов может быть различной (хеджжог, буджум), дефекты могут располагаться на границе капли либо в ЖК среде. Следует заметить, что два события (зарождение капли и топологического дефекта) не могут произойти (независимо) одновременно в различных участках образца, т.е. топологический дефект должен сначала образоваться на границе капли и только затем может отделиться от неё. На границе каплей рис. 5.1a имеется два топологических дефекта с  $s = -1/2$  [93] на противоположных сторонах капли (а), на границе капли на рис. 5.1b имеется один дефект с  $s = -1$  [57]. Капля с конфигурацией директора, соответствующей топологическому заряду  $s = +1$  не может зародиться в ориентированном образце без образования сингулярности в молекулярном поле, т.к. при этом изменился бы суммарный топологический заряд системы. Такие капли могут зародиться в центре точечного топологического дефекта, образовавшегося ранее при фазовом переходе в плёнке, её приготовлении или при образовании в плёнке острова другой толщины (рис. 5.1c).

В одноконстантном приближении распределение молекулярного поля может быть записано в аналитическом виде. В соответствии с электромагнитной аналогией [57] распределение директора может быть представлено в виде суперпозиции распределений деформации от нескольких точечных дефектов. Так как в нашем случае известно расположение дефектов (на границе капли), не нужно проводить минимизацию свободной энергии по отношению к положению дефекта в отличие от случая, когда дефект находится вне капли. Для квадрупольной конфигурации круглой капли радиуса  $R_0$  решением уравнения Лапласа является суперпозиция дефекта с топологическим зарядом  $+2$  в центре капли и пары дефектов с

топологическим зарядом  $-1$ , локализованных симметрично по отношению к капле в точках  $y = \pm R_0$ . Амплитуда распределения  $\varphi$  имеет вид

$$\varphi = \frac{3\pi}{2} - 2 \operatorname{arctg} \frac{x}{y} + \operatorname{arctg} \frac{x}{y - R_0} + \operatorname{arctg} \frac{x}{y + R_0} \quad (5.1)$$

Это решение удовлетворяет планарным граничным условиям на границе капли и становится однородным на бесконечности. В полярных координатах решение может быть записано в компактной форме

$$\varphi = \frac{3\pi}{2} + \operatorname{arctg} \frac{\sin 2\psi}{(R/R_0)^2 + \cos 2\psi}. \quad (5.2)$$

Для дипольной конфигурации решение представляет собой суперпозицию возмущения от дефекта с зарядом  $s = +2$  в центре капли и дефекта с  $s = -2$  при  $x = R_0$ :

$$\varphi = \frac{3\pi}{2} - 2 \operatorname{arctg} \frac{x}{y} + 2 \operatorname{arctg} \frac{x - R_0}{y} \quad (5.3)$$

или

$$\varphi = \frac{3\pi}{2} - 2 \operatorname{arctg} \frac{\sin \psi}{(R/R_0) - \cos \psi}. \quad (5.4)$$

Дальнедействующая часть может быть получена из мультипольного разложения (5.2)

$$\varphi = \frac{3\pi}{2} - \sum (-1)^k \left( \frac{R_0}{R} \right)^{2k} \sin 2k\psi/k \quad (5.5)$$

и (5.4)

$$\varphi = \frac{3\pi}{2} - 2 \sum \left( \frac{R_0}{R} \right)^k \sin k\psi/k \quad (5.6)$$

Разложение начинается с квадрупольного (5.5) и дипольного (5.6) членов.  $P = 2R_0$  можно рассматривать в качестве величины дипольного момента [57]. Наиболее сильное возмущение ориентации на далёких расстояниях будет при  $\psi = k\pi/4$  (5.2) и  $\psi = k\pi/2$  (5.4),  $k = 2n+1$ . Для заданного расстояния от капли наиболее яркий участок изображения соответствует ориентации директора под углом  $\pi/4$  или, если такая ориентация невозможна, под углом, наиболее близким к этой величине. Например,



для квадрупольной конфигурации ориентация молекул под углом  $\pi/4$  реализуется на кривой DB для  $R/R_0 < (2)^{1/4}$  (рис. 5.3) Для больших расстояний  $\varphi < \pi/4$  и самые яркие участки изображения должны находиться на кривой BC, которая асимптотически приближается к направлению  $\pi/4$  при  $R \rightarrow \infty$ . Такой сдвиг ярких областей по направлению к полюсам бужума согласуется с экспериментом (рис. 5.1). Сдвиг угла максимального разупорядочения к полюсам ABC будет обсуждаться в связи с взаимодействием между каплями.

В некоторых случаях при одних и тех же "глобальных" граничных условиях (планарных либо радиальных) могут существовать конфигурации директора с различными дефектами в ЖК среде или на поверхности включения. В ряде случаев вопрос о стабильности конфигурации был решён экспериментально или теоретически с энергетической точки зрения. Переход к структуре с дефектами на поверхности происходит при уменьшении силы поверхностного сцепления между частицей и внешней средой [46]. В трёхмерном нематике конфигурация с кольцом вокруг экваториальной плоскости частицы (квадрупольная конфигурация) стабильна для маленьких частиц, а при увеличении размера частицы кольцо стягивается в топологически эквивалентный ему точечный дефект с силой  $s = -1$  [43, 45, 55, 56]. Напротив, в двумерном нематике, согласно расчётам [50] пара топологических дефектов с зарядами  $s = -1/2$ , симметрично расположенных около частицы, является стабильной конфигурацией. Что касается дефектов на поверхности капли, вопрос о стабильности различных конфигураций может быть решён теоретически только при рассмотрении микроскопической структуры поверхности. Экспериментально мы наблюдали различные сложные конфигурации, в частности, с двумя дефектами, расположенными не на противоположных сторонах включения (сметического острова), а в промежуточных положениях (примерно с углом  $90^\circ$  между ними). Такие включения могут приводить к образованию сложного распределения с-директора (рис. 5.4), в котором присутствуют одновременно дипольная и квадрупольная компоненты.

Перекрытие поля упругой деформации от двух капель приводит к взаимодействию между ними, которое является анизотропным и может быть притягивающим и отталкивающим [57]. При малой концентрации капли образуют стабильные цепочки. Типичные пары капель показаны на рис. 5.5. Для квадрупольной конфигурации

образование цепочек происходит аналогично наблюдавшемуся ранее [92]. В ориентированных плёнках цепочки ориентируются в двух симметричных направлениях по отношению к направлению  $\mathbf{c}$ -директора, которое параллельно вертикальной оси. Угол между осью цепочки и  $\mathbf{c}$  около  $30^\circ$ , межчастичное расстояние  $R \approx 2,5R_0$ . Для дипольной конфигурации цепочки ориентируются перпендикулярно  $\mathbf{c}$ . Эта ориентация кардинально отличается от ранее наблюдавшейся для случая радиальных граничных условий [91], когда цепочки ориентировались параллельно  $\mathbf{c}$ . Аналогично рассмотрению квадрупольного взаимодействия для двумерного нематика [51] для нашего случая дальнедействующее взаимодействие может быть записано для смектических плёнок в мультипольном (квадрупольном или дипольном) приближении. Поле директора фиксирует ориентацию капель. На больших расстояниях распределение поля  $\varphi_{12}$  приближённо представляется как суперпозиция решений  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  изолированных капель [51]. Энергия взаимодействия  $F_{int} = K/2 \int (\nabla\varphi_{12})^2 d^2r - \int (\nabla\varphi_1)^2 d^2r - \int (\nabla\varphi_2)^2 d^2r$ . В этом приближении для тождественных включений  $F_{int} = K/2 \int (\nabla\varphi_1 \nabla\varphi_2)^2 d^2r = 2K \int \varphi_2 \partial\varphi_1 / \partial \mathbf{n} dl$ , где  $K$  — упругая константа. Интегрирование производится по контуру  $\gamma$  вокруг капли с граничными условиями  $\varphi_2$ ,  $\mathbf{n}$  — нормаль к контуру,  $\partial\varphi/\partial\mathbf{n} = (-\partial\varphi/\partial y, \partial\varphi/\partial x)$ . Тогда, используя квадрупольную и дипольную части  $\varphi_1$  из (5.5) и (5.6), аналогично случаю двумерного нематика [51] получим

$$F_{int}^q \approx 12\pi K \frac{R_0^4}{R^4} \cos 4\psi \quad (5.7)$$

для квадруполей и

$$F_{int}^d \approx -4\pi K \frac{R_0^2}{R^2} \cos 2\psi \quad (5.8)$$

для диполей.

Для дипольной конфигурации предпочтительное расположение включений на больших расстояниях (5.8) перпендикулярно  $\mathbf{c}$ . Это направление соответствует минимальной деформации  $\mathbf{c}$ -директора (5.4). Эта ось является плоскостью (в двумерном случае — линией) симметрии для модуля  $\mathbf{c}$  и для энергии  $F = K/2 \int (\nabla\varphi_{12})^2 d^2r$  (но не для вектора  $\mathbf{c}$ ) и можно ожидать, как и наблюдается в эксперименте, что цепочки с маленькими межчастичными расстояниями будут также ориентированы перпендикулярно  $\mathbf{c}$ .

Для квадрупольной конфигурации предпочтительное расположение включений на больших расстояниях (5.7) под углом  $k\pi/4$ ,  $k = 2n + 1$  (под углом  $49^\circ$  в трёхмерном случае), что соответствует максимальному разупорядочению (5.2). Эти направления, однако, не являются симметричными направлениями в нашей геометрии, поэтому сложно судить об ориентации капель на маленьких расстояниях. Теоретические расчёты [51] в двумерном нематике с радиальными граничными условиями предсказывают изменение ориентации цепочек при уменьшении расстояния от наклонённой под углом  $\pi/4$  к направлению ориентации дефектов для изолированной частицы. Равновесная конфигурация достигается при расстоянии между частицами  $R = 2,4R_0$  с ориентацией цепочек перпендикулярно **c**-директору [51]. Учитывая различные граничные условия (радиальные в [51] и планарные в нашем случае), можно полагать, что ориентация цепочек в двумерном нематике параллельна директору. Изменение ориентации цепочек, согласно теории [51] должно сопровождаться сдвигом положения дефектов. В смектических плёнках при локализации дефектов на границе капли сдвиг положения дефектов затруднён. Тем не менее ориентация цепочек не соответствует дальнедействующему квадрупольному приближению (5.7) и предпочтительная ориентация цепочек действительно сдвигается к направлению **c**-директора.

## §5.2 Самоорганизация капель, образующихся при освещении плёнки

Капли могут образовываться в смектической плёнке с азокрасителем при её освещении [96]. Этот метод позволяет, во-первых, регулировать количество и размер капель изменением интенсивности света, а во-вторых, получать большое число частиц близких размеров, что существенно для наблюдения самоорганизации и образования двумерных упорядоченных структур. Исследования проведены на смектическом ЖК 7ГОВ с добавкой азокрасителя Азо4 (8 % вес, смесь М8) [96]. Для освещения плёнки использовалась 100-ваттная лампа накаливания, встроенная в микроскоп. Интенсивность падающего света составляла 1–20 мВт.

При освещении светом большой интенсивности в плёнке наблюдалось непрерывное образование капель изотропной жидкости. Рисунок 5.6 иллюстрирует результат освещения центральной части плёнки светом высокой интенсивности. В освещённой

области зарождается большое число капель, которые увеличиваются в размере. Капли распределены случайным образом, они могут быстро двигаться и сливаться, образуя капли большего размера, что в конце концов приводит к разрушению плёнки. Однако освещая плёнку светом должной (не слишком большой) интенсивности, можно приготовить большое число капель практически одинакового размера. После зарождения они растут до равновесного размера, который зависит от интенсивности освещения. Капли могут поддерживаться в плёнке в течение длительного времени. Если интенсивность освещения уменьшается ниже порогового значения, капли исчезают.

Коллективное поведение капель зависит от их размера и концентрации. При высокой плотности капель в плёнке наблюдалось образование двумерной упорядоченной структуры гексагонального типа (рис. 5.7а). Гексагональное упорядочение могло наблюдаться в широком диапазоне размеров капель (диаметр капель составлял от 8 до 20 микрон). При маленькой плотности капель при низкой интенсивности освещения цепочки из больших капель не образовывались. Данная ситуация отличается от рассмотренной в предыдущем разделе. При движении большой капли в плёнке и при её приближении к другой изолированной капле они отталкиваются друг от друга. Капли образуются вблизи температуры перехода в изотропную фазу, когда анизотропия молекулярного упорядочения в плоскости плёнки мала. Парное межчастичное взаимодействие, связанное с упругой деформацией внутрислоевого молекулярного поля, не приводит к образованию цепочек из больших частиц. Следовательно, образование двумерных упорядоченных структур вызывается межчастичным взаимодействием, отличным от исследованных ранее.

Гексагональное упорядочение наблюдалась при достаточно высокой концентрации (плотности) капель. Наиболее простой модельной системой, пригодной для описания коллективного поведения капель, является модель жёстких дисков [97]. В двумерной системе в этой модели образуются упорядоченные структуры, в которых среднее расстояние между частицами больше их диаметра. В этой модели потенциал взаимодействия частиц соответствует отталкиванию и имеет вид  $U(r) = \infty$  при  $0 \leq r < d/2$  и  $U(r) = 0$  при  $r \geq d/2$ . Такое взаимодействие может быть пригодным для описания трёхмерных коллоидных растворов [98]. Состояние системы жёстких дисков

описывается одним безразмерным параметром, так называемым коэффициентом упаковки или относительной площадью, занимаемой частицами  $\eta = So/S$ , где  $So$  — площадь дисков, а  $S$  — общая площадь плёнки. Двумерная кристаллическая решётка образуется при  $\eta \geq 0,71$  [97]. Это соответствует отношению  $a/d < 1,13$ , где  $a$  — расстояние между ближайшими частицами. Для различных диаметров частиц  $d$  в двумерной структуре был измерен период гексагональной структуры. Результаты измерения представлены на рисунке 5.8. Для кристаллических структур наблюдается близкая к линейной зависимость между  $a$  и  $d$  с отношением  $a/d \approx 1,54$ . Области стабильности двумерного кристалла в модели жёстких дисков лежит между  $a/d = 1,13$  и  $a/d = 1$  (структура с плотной упаковкой). Эта область заштрихована на рисунке 5.8. Экспериментально полученная зависимость лежит вне этой области. Нужно заметить, что вблизи границы капель наблюдается переходный слой (мениск). На рисунке 5.8 приведён средний видимый размер капель. Если принять во внимание максимальный видимый размер капель, отношение  $a/d$  может уменьшиться примерно до 1,3. Однако эта величина также лежит вне области стабильности двумерного кристалла в модели жёстких дисков. Кроме того, в плёнке не наблюдалось интенсивное движение капель, которого следует ожидать для упорядоченной структуры в модели жёстких дисков.

В большинстве проведённых к настоящему моменту исследований механизм межчастичного взаимодействия связывался с упругой деформацией поля молекулярного упорядочения в плоскости плёнки. Однако, кроме этого наличие включений должно приводить также к упругой деформации смектических слоёв и всей плёнки. До настоящего времени межчастичное взаимодействие, осуществляемое через смектические слои, теоретически исследовалось только для точечных и цилиндрических включений [100, 101]. Некоторые результаты, тем не менее, могут быть применены к включениям произвольной формы. Существенно, что эффективное межслоевое взаимодействие увеличивается с увеличением концентрации включений и что дальнедействующие взаимодействия являются притягивающими [100, 101]. Возможно, что доминирующее взаимодействие, проявляющееся при образовании гексагональных структур, связано с деформацией смектических слоёв плёнки и с непарным межчастичным взаимодействием. При соответствующей угловой анизотропии взаимодействия, в частности, при азимутально-изотропном

взаимодействии, может образовываться гексагональная структура. Другим доводом в пользу наличия взаимодействия посредством деформации смектических слоёв является то, что наблюдалось взаимодействие капель с дислокациями, которые приводят к упругим деформациям смектических слоёв.

Для частиц меньших размеров было обнаружено отличное поведение. В ряде случаев наблюдалась практически квадратная решётка капель. При небольшой концентрации капли малых размеров могут образовывать линейные цепочки (рис. 5.9a), в то время как капли больших размеров цепочек не образуют, оставаясь изолированными. Образование цепочек при малых концентрациях капель (см., например, рис. 5.5) и квадратных структур характерно для квадрупольного взаимодействия [92]. Можно предположить, что образование практически квадратной структуры из капель в плёнке связано с вкладом в межчастичное взаимодействие энергии деформации молекулярного поля в плоскости плёнки. По-видимому из-за низкой индивидуальной подвижности капель, в данном случае не наблюдалось трансформации между квадратной и гексагональной структурами, поэтому вопрос о стабильности или же метастабильности квадратной структуры остаётся открытым.

Наблюдалось взаимодействие индуцированных светом капель с дислокациями. В предыдущих исследованиях было показано, что ориентационные дефекты играют фундаментальную роль в образовании упорядоченных структур и способствует зарождению капель, в частности, капли могут зарождаться в центре точечных дефектов [95]. На рисунке 5.9b–d показаны смектические плёнки с дислокациями. Капли могли локализоваться на краевых дислокациях и образовывать цепочки с периодическим расположением капель вдоль дислокации. Линия между двумя участками плёнки различной толщины соответствует краевой дислокации, локализованной в центре плёнки [102–104]. В толстых плёнках ( $N > 30$ ) хорошо визуализируются дислокации с большой величиной вектора Бюргерса  $b > 3d_0$ , где  $d_0$  — толщина смектического слоя (рис. 5.9b). Наличие дислокаций с меньшим  $b$ , и даже элементарных дислокаций ( $b = d_0$ ) можно обнаружить в достаточно толстых плёнках по сдвигу максимума (минимума) спектра отражения при пересечении дислокации. На рисунке 5.10 схематично показана капля, локализованная на краевой дислокации. Справа и слева от капли плёнка имеет разную толщину (число смектических слоёв отличается). В тонких плёнках диаметр капли значительно превосходит её

высоту, поэтому верхняя и нижняя поверхности плёнки практически плоские. Из-за поверхностного упорядочения на границе капли с воздухом образуются смектическая прослойка толщиной порядка корреляционной длины смектического упорядочения. Сдвиг центра капли относительно линии дислокации на рис. 5.9b может быть связан с различной величиной линейного натяжения границы капля-плёнка для плёнки двух толщин [105]. Непосредственно после зарождения капли могут располагаться на различных расстояниях вдоль дислокации (рис. 5.9b). 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. 5.9c,d). Последнее означает, что капли отталкиваются в направлении, параллельном дислокации.

Локализация капель в области дислокации, по-видимому, связана с уменьшением энергии деформации системы. В нематиках аналогичная причина вызывает миграцию и скопление капель жидкости на границе доменов кручения [106]. В нашем случае имелась возможность приготовить капли близких размеров, что позволило наблюдать образование периодических структур в бездефектных плёнках и вдоль дислокационных линий.

Причина эффективной локализации капель на дислокациях может быть понята следующим образом. Линейное натяжение дислокации или её энергия на единицу длины состоит из двух слагаемых:  $\gamma = \epsilon + \epsilon_c$ , где  $\epsilon$  — "дальнодействующая" упругая энергия деформации,  $\epsilon_c$  — энергия ядра дислокации [1]. Когда на дислокации располагается капля изотропной жидкости, для участка длиной  $d$ , находящегося внутри капли, часть линейного натяжения, связанная с энергией ядра дислокации, исчезает, так как внутри капли отсутствует смектическое упорядочение. Поэтому если длина дислокации, "вырезанная" каплей, равна  $L$ , энергия  $E = -\gamma L$  может рассматриваться в качестве оценки энергии связи капли и дислокации. Эту энергию можно оценить, используя значения величин  $\gamma/b \sim 1$  дин/см [104] и  $b \sim 3 \cdot 10^{-7}$  см. Для капли диаметром 5 микрон энергия  $E$  равна по порядку величины  $10^{-10}$  эрг. Эта величина значительно превосходит значение  $kT \approx 5 \cdot 10^{-14}$  эрг, что свидетельствует о том, что тепловые флуктуации смещения капли в направлении, перпендикулярном дислокации, должны быть малы. Нужно заметить, однако, что вблизи перехода второго рода смектик-нематик модуль сжатия  $B$  и, следовательно,  $\epsilon$  и  $\epsilon_c$  стремятся

к нулю [104], из-за чего вблизи перехода в нематическую фазу величина поперечных флуктуаций капли может стать значительной.

### §5.3 Заключение

Исследовано поведение включений высокотемпературной фазы в смектических плёнках. Капли образовывались либо при нагреве плёнки до температуры, близкой или превышающей температуру объёмного фазового перехода, либо при освещении плёнки. Использование магнитного поля позволило впервые провести наблюдения в ориентированных плёнках смектика  $C$  для капель, взаимодействующих посредством деформации поля молекулярного упорядочения в плоскости плёнки. При одних и тех же граничных условиях наблюдались конфигурации молекулярного поля трёх разных типов. Ориентация и взаимодействие капель коррелируют с предсказаниями теории, основанной на электромагнитной аналогии.

Для фотоиндуцированных капель наблюдалось образование двумерных гексагональной и квадратной решёток при большой концентрации капель. Краевые дислокации могут захватывать капли, капли могут образовывать периодические линейные цепочки вдоль дислокаций. Локализация капель на дислокациях связана с уменьшением энергии деформации смектических слоёв.



## Заключение.

Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом.

1. Впервые измерена оптическая анизотропия поляризованного отражения от сверхтонких плёнок антисегнетоэлектрического жидкого кристалла, определена температурная зависимость модуля параметра порядка (угла наклона молекул) в плёнках различной толщины.
2. Обнаружено, что в тонких плёнках фазовые переходы  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmA}$  заменяются переходами между планарными структурами, число которых увеличивается с увеличением толщины плёнки. Переходы между структурами происходят с изменением направления электрической поляризации на  $90^\circ$ .
3. Исследован переход из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую в сверхтонких плёнках (2–7 молекулярных слоёв). Температура перехода в синклинную структуру в сверхтонких плёнках в случае объёмных фазовых переходов  $\text{SmC}_A^*-\text{SmC}_{FI}^*-\text{SmA}$  увеличивается с уменьшением толщины плёнок.
4. Проведены исследования ориентационных дефектов ( $2\pi$ - и  $\pi$ -стенок) в плёнках неполярного смектика  $C$  и антисегнетоэлектрического ЖК. Результаты исследований позволили определить двумерные упругие константы поля  $c$ -директора  $K_s$  и  $K_b$ , ориентационную вязкость, величину поляризации сверхтонких плёнок.
5. Исследованы электрооптические и магнитооптические эффекты в тонких плёнках, связанные с волной переключения ориентации  $c$ -директора в магнитном поле и коллективной переориентацией  $c$ -директора в электрическом поле.
6. Проведены расчёты структур объёмных образцов и тонких плёнок полярных жидких кристаллов. Расчёты впервые проведены с минимизацией свободной энергии по фазе и модулю двухкомпонентного параметра порядка. В сегнетиэлектрической  $\text{SmC}_{FI}^*$  структуре как фаза, так и модуль параметра порядка меняются от слоя к слою. В расчётах может быть получена последовательность структур, соответствующая наблюдаемой в эксперименте.
7. Впервые исследовано взаимодействие капель высокотемпературной фазы (нематик) в ориентированных магнитным полем смектических плёнках. Наблюдалось образование одномерных и двумерных структур из капель.

## Список литературы

- [1] П.Ж. де Жен, Физика жидких кристаллов М., "Мир" 1977.
- [2] R.B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, and P. Keller, Ferroelectric Liquid Crystals // J. Phys. (France) Lett. **36**, L69 (1975).
- [3] A.L.D. Chandani, Ewa Gorecka, Yukio Ouchi, Hideo Takezoe and Atsuo Fukuda, Antiferroelectric Chiral Smectic Phases Responsible for the Tristable Switching in MHPOBC // Japanese J. Appl. Phys. **28**, L1265 (1989).
- [4] A. Fukuda, Y. Takanishi, Isozaki, K. Ishikawa and H. Takezoe, Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals // J. Mater. Chem. **4**, 997 (1994).
- [5] P.Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang, and L. Furenlid, Structural Characterization of Various Chiral Smectic-C Phases by Resonant X-Ray Scattering // Phys. Rev. Lett. **81**, 1015 (1998).
- [6] P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, H. Batles, M. Hird, K. Toyne, A. Seed, J.W. Goodby, C.C. Huang, and L. Furenlid, Structures of chiral Smectic-C mesophases revealed by polarization-analyzed resonant x-ray scattering // Phys. Rev. E **60**, 6793 (1999).
- [7] P.M. Johnson, S. Pankratz, P. Mach, H.T. Nguyen, and C.C. Huang, Optical Reflectivity and Ellipsometry Studies of the Sm- $C_\alpha^*$  Phase // Phys. Rev. Lett. **83**, 4073 (1999).
- [8] D. Schlauf, Ch. Bahr, and H.T. Nguyen, Structure of the chiral smectic- $C_\alpha^*$  phase // Phys. Rev. E. **60**, 6816 (1999).
- [9] L.S. Hirst, S.J. Watson, H.F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, R. Pindak, J. Pitney, A. Cady, P.M. Johnson, C.C. Huang, A.-M. Levelut, G. Srajer, J. Pollmann, W. Caliebe, A. Seed, M.R. Herbert, J.W. Goodby, and M. Hird, Interlayer structures of the chiral smectic liquid crystal phases revealed by resonant x-ray scattering // Phys. Rev. E **65**, 041705 (2002).
- [10] C.C. Huang and T. Stoebe, Thermal properties of "stacked hexatic phases" in liquid crystals // Adv. Phys. **42**, 343 (1993).
- [11] J.D. Brock, R.J. Birgeneau, J.D. Litster and A. Aharony, Hexatic ordering in liquid crystal films // Contemp. Phys. **30**, 321 (1989).
- [12] D.R. Nelson and B.I. Halperin, Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys. Rev. B **19**, 2457 (1979).
- [13] M. Cheng, J.T. Ho, S.W. Hui, and R. Pindak, Observation of Two-Dimensional Hexatic Behavior in Free-Standing Liquid-Crystal Thin Films // Phys. Rev. Lett. **61**, 550 (1988).

- [14] R. Pindak, D.E. Moncton, S.C. Davey, and J.W. Goodby, X-Ray Observation of a Stacked Hexatic Liquid-Crystal *B* Phase // Phys. Rev. Lett. **46**, 1135 (1981).
- [15] G. Friedel, Les Etats Mésomorphes de la Matière // Ann. Phys. (Paris), **18**, 273 (1922).
- [16] Ch. Bahr and D. Fliegner, Ferroelectric-Antiferroelectric Phase Transition in a Two-Molecular-Layer Free-Standing Liquid-Crystal Film // Phys. Rev. Lett. **70**, 1842 (1993).
- [17] H. Dosch, Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces // Springer, Berlin (1992).
- [18] W.H. de Jeu, B.I. Ostrovskii, and A.N. Shalaginov, Structure and fluctuations of smectic membranes // Rev. Mod. Phys. **75**, 181 (2003).
- [19] S. Stoebe, P. Mach, and C.C. Huang, Unusual Layer-Thinning Transition Observed near the Smectic-*A*-Isotropic Transition in Free-Standing Liquid-Crystal Films // Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
- [20] E.I. Demikhov, V.K. Dolganov and K.P. Meletov, Step-by-step thinning of free-standing films above the smectic-*A*-nematic phase transition // Phys. Rev. E **52**, R1285 (1995).
- [21] V.K. Dolganov, E.I. Demikhov, R. Fouret and C. Gors, Free-standing films above the bulk smectic-nematic-isotropic transitions // Phys. Lett. A **220**, 242 (1996).
- [22] Ch. Bahr, Influence of dimensionality and surface ordering on phase-transition-studies of freely suspended liquid-crystal films // (1994).
- [23] S. Heinekamp, R.A. Pelkovits, E. Fontes, E. Chen, R. Pindak, and R.B. Meyer, Smectic-*C*\* to Smectic-*A* Transition in Variable-Thickness Liquid-Crystal Films: Order-Parameter Measurements and Theory // Phys. Rev. Lett. **52**, 1017 (1984).
- [24] T. Stoebe and C.C. Huang, Physical Properties of thin substrate-free liquid-crystal films // Int. J. Mod. Phys. B **9**, 2285 (1995).
- [25] S.M. Amador and P.S. Pershan, Light-scattering and ellipsometry studies of the two-dimensional smectic-*C* to smectic-*A* transition in thin liquid-crystal films // Phys. Rev. A **41**, 4326 (1990).
- [26] C.Y. Chao, C.F. Chou, J.T. Ho, S.W. Hui, A.J. Jin, and C.C. Huang, Nature of Layer-by-Layer Freezing in Free-Standing 4O.8 Films // Phys. Rev. Lett. **77**, 2750 (1996).
- [27] R. Geer, T. Stoebe and C.C. Huang, 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 **48**, 408 (1993).
- [28] A.J. Jin, T. Stoebe, and C.C. Huang, Nature of the layer-by-layer transition associated with

- the smectic- $A$ –crystal- $B$  transition in free-standing liquid-crystal films // Phys. Rev. E **49**, R4791 (1994).
- [29] D.R. Link, J.E. Maclennan, and N.A. Clark, Simultaneous Observation of Electric Field Coupling to Longitudinal and Transverse Ferroelectricity in a Chiral Liquid Crystal // Phys. Rev. Lett. **77**, 2237, (1996).
- [30] D.R. Link, G. Natale, N.A. Clark, J.E. Maclennan, M. Walsh, S.S. Keast and M.E. Neubert, Anticlinic Smectic- $C$  Surfaces on Smectic- $A$  Freely Suspended Liquid-Crystal Films // Phys. Rev. Lett. **82**, 2508 (1999).
- [31] D.R. Link, L. Radzihovsky, G. Natale, J. E. Maclennan, N.A. Clark, M. Walsh, S.S. Keast and M.E. Neubert, Ring-pattern Dynamics in Smectic- $C^*$  and Smectic- $C_A^*$  Freely Suspended Liquid Crystal Films // Phys. Rev. Lett. **84**, 5772 (2000).
- [32] E.I. Demikhov, Dimensional crossover of the phase diagram in ferroelectric smectic free-standing films // ПИСЬМА В ЖЭТФ **61**, 951 (1995).
- [33] B. Rovšek, M. Čepič, and B. Žekš, Uniplanar smectic phases in free-standing films // Phys. Rev. E **62**, 3758 (2000).
- [34] B. Rovšek, M. Čepič and B. Žekš, Surface Transition in Free Standing Films of Antiferroelectric Liquid Crystals Within the Discrete Phenomenological Model // Mol. Cryst. Liq. Cryst. **329**, 365 (1999).
- [35] Y. Takanishi, K. Hiraoka, V. Agrawal, H. Takezoe, A. Fukuda, and M. Matsushita, Stability of Antiferroelectricity and Causes for its Appearance in  $SmC_\alpha^*$  and  $SmC_A^*$  Phases of a Chiral Smectic Liquid Crystal, МНРОБС // Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2023 (1991).
- [36] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, and I. Kawamura, 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. **48**, 13439 (1993).
- [37] T. Akizuki, K. Miyachi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, Molecular orientational structures with macroscopic helix in antiferroelectric liquid crystal subphases // Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4832 (1999).
- [38] S.A. Pikin, S. Hiller, and W. Haase, Short-pitch modes approach to the problem of antiferroelectricity in liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. **262**, 425 (1995).
- [39] S.A. Pikin, M. Gorkunov, D. Kilian, and W. Haase, The semi-phenomenological model of

- antiferroelectricity in chiral smectic liquid crystals // *Liq. Cryst.* **26**, 1107 (1999).
- [40] M. Gorkunov, S. Pikin, and W. Haase, Short-pitch and long-pitch modes as a key for the understanding of phase sequences and types of ordering in antiferroelectric smectic liquid crystals // *ПИСЬМА В ЖЭТФ*, **72**, 81 (2000).
- [41] B. Rovšek, M. Čepič, and B. Žekš, Optical properties of antiferroelectric liquid crystals in free-standing films // *Phys. Rev. E* **54**, R3113 (1996).
- [42] A. Roy and N.V. Mathusudana, Electric-field-induced structural transitions in antiferroelectric liquid crystals // *Europhys. Lett.* **41**, 501 (1998).
- [43] T.C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, and H. Stark, Topological defects and interactions in nematic emulsions // *Phys. Rev. E* **57**, 610 (1998).
- [44] P. Poulin and D.A. Weitz, Inverted and multiple nematic emulsions // *Phys. Rev. E* **57**, 623 (1998).
- [45] H. Stark, Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal // *Eur. Phys. J. E* **10**, 311 (1999).
- [46] J.-C. Loudet, P. Barois, and P. Poulin, Colloidal ordering from phase separation in a liquid-crystalline continuous phase // *Nature* **407**, 611 (2000).
- [47] P. Poulin, H. Stark, T.C. Lubensky, and D.A. Weitz, Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids // *Science* **275**, 1770 (1997).
- [48] V.G. Nazarenko, A.B. Nych, and B.I. Lev, Crystal Structure in Nematic Emulsion // *Phys. Rev. Lett.* **87**, 075504 (2001).
- [49] J. Fukuda, B.I. Lev, and H. Yokoyama, Interaction of foreign macroparticles in a cholesteric liquid crystal // *Phys. Rev. E* **65**, 031710 (2002).
- [50] J. Fukuda and H. Yokoyama, Director configuration and dynamics of a nematic liquid crystal around a two-dimensional spherical particle: Numerical analysis using adaptive grids // *Eur. Phys. J. E* **4**, 389 (2001).
- [51] M. Tasinkevych, N.M. Silvestre, P. Patri'cio, and M.M. Telo da Gama, Colloidal interactions in two-dimensional nematics // *Eur. Phys. J. E* **9**, 341 (2002).
- [52] E.M. Terentjev, Disclination loops, standing alone and around solid particles, in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E* **51**, 1330 (1995).
- [53] R.W. Ruhwandl and E.M. Terentjev, Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal // *Phys. Rev. E* **55**, 2958 (1997).

- [54] S. Ramaswamy, R. Nityananda, V.A. Raghunathan, and J. Prost, Power law forces between particles in nematic // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **288**, 175 (1996).
- [55] P. Poulin, V. Cabuil, and D.A. Weitz, Direct Measurement of Colloidal Forces in an Anisotropic Solvent // *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4862 (1997).
- [56] O. Mondain-Monval, J.C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, and P. Poulin, Weak surface energy in nematic dispersions: Saturn ring defects and quadrupolar interactions // *Eur. Phys. J. B* **12**, 167 (1999).
- [57] D. Pettey, T.C. Lubensky, and D. Link, Topological inclusions in 2D smectic *C* films // *Liq. Cryst.* **25**, 5 (1998).
- [58] P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J.-P. Fénerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, and I. Kraus, Physics of smectic membranes // *Physica A* **194**, 364 (1993).
- [59] I. Kraus, P. Pieranski, E.I. Demikhov, H. Stegemeyer, and J.W. Goodby, Destruction of a first order smectic-*A*–smectic-*C* phase transition by dimensional crossover in free-standing films // *Phys. Rev. E* **48**, 1916 (1993).
- [60] R. Pindak, C.Y. Young, R.B. Meyer, N.A. Clark, Macroscopic Orientation Patterns in Smectic-*C* Films // *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1193 (1980).
- [61] E.I. Demikhov, Surface reconstruction and finite-size effects in smectic free standing films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **265**, 403 (1995).
- [62] М. Борн и Э. Вольф, Основы оптики (М., Наука, 1973).
- [63] Л.М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, М. Наука 1978.
- [64] K. Krohn, M. John, E.I. Demikhov, New aromatic azo compounds: syntheses and liquid-crystalline properties // *Russian Chemical Bulletin* **50**, 1248 (2001).
- [65] M.A. Osipov and A. Fukuda, Molecular Model for the Anticlinic Smectic-*C<sub>A</sub>* Phase, *Phys. Rev. E* **62** // 3724 (2000).
- [66] C.Y. Chao, R. Lo, P.J. Wu, Y.H. Liu, D.R. Link, J.E. Maclennan, N.A. Clark, M. Veum, C.C. Huang, and J.T. Ho, Unusual Thickness-dependent Thermal Behaviour and Anticlinic Coupling in Chiral Smectic Free-standing Liquid-crystal Films // *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4048 (2001).
- [67] J. Pang, C.D. Muzny, and N.A. Clark, String defects in freely suspended liquid-crystal films, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2783 (1992).

- [68] P. Chaikin and T.C. Lubenskii, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 1995.
- [69] C.Y. Young, R. Pindak, N.A. Clark, and R.C. Meyer, Light-scattering Study of Two-dimensional Molecular-orientation Fluctuations in a Freely Suspended Ferroelectric Liquid-crystal Film // Phys. Rev. Lett. **40**, 773 (1978).
- [70] M.S. Spector and J.D. Lister, Light-scattering study of phase transitions in hexatic liquid-crystal films // Phys. Rev. E **51**, 4698 (1995).
- [71] C. Rosenblatt, R. Pindak, N.A. Clark, and R. Meyer, Freely Suspended Ferroelectric Liquid-Crystal Films: Absolute Measurements of Polarization, Elastic Constants, and Viscosities // Phys. Rev. Lett. **42**, 1220 (1979).
- [72] S.B. Dierker and R. Pindak, Dynamics of thin tilted hexatic liquid crystal films // Phys. Rev. Lett. **59**, 1002 (1987).
- [73] M.-H. Lu, K.A. Crandall, and C. Rosenblatt, Polarization-Induced Renormalization of the  $B_1$  Elastic Modulus in a Ferroelectric Liquid Crystal // Phys. Rev. Lett. **68**, 3575 (1992).
- [74] N.K. Pradhan and R. Paul, Magnetic Susceptibility Measurements in Two Systems Showing Induced Smectic A Phase // Mol. Cryst. Liq. Cryst. **366**, 157 (2001).
- [75] M.J. Bradshaw, E.P. Raynes, I. Fedak and A.J. Leadbeater, A correlation between short range smectic-like ordering and the elastic constants of nematic liquid crystal // J. Physique, **45**, 157 (1984).
- [76] D.H.V. Winkle and N.A. Clark, Direct measurement of orientation correlations in a two-dimensional liquid-crystal system // Phys. Rev. A **38**, 1573 (1988).
- [77] K. Binder, в кн. Phase Transitions and Critical Phenomena // v.6 Academic, London, 1986.
- [78] A. Fera, R. Opitz, W.H. de Jeu, B.I. Ostrovskii, D. Schlauf, and Ch. Bahr, Structure of Freely Suspended Chiral Smectic Films as Determined by X-ray Reflectivity and Optical Ellipsometry // Phys. Rev E **64**, 021702 (2001).
- [79] D.R. Link, G. Natale, J.E. MacLennan, N.A. Clark, M. Walsh, S.S. Keast, and M.E. Neubert, Orientation Field Fracture in a Liquid Crystal: Metastable Anticlinic Molecular Tilt in Adjacent Layers in Smectic- $C$  DOBAMBC and TFMHPOBC // Phys. Rev. Lett. **83**, 3665 (1999).
- [80] E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Čepič, B. Žekš, and R. Dabrowski, Enantiomeric excess dependence of the phase diagram of antiferroelectric liquid crystals // Phys. Rev. E **65**, 061703

- (2002).
- [81] T. Stoebe, L. Reed, M. Veum, and C.C. Huang, Nature of the smectic-*A*–smectic-*C* transition of a partially perfluorinated compound // *Phys. Rev. E* **54**, 1584 (1996).
  - [82] D.A. Olson, X.F. Han, A. Cady, and C.C. Huang, Molecular orientation arrangements in the smectic-*C*\* variant liquid-crystal phases // *Phys. Rev. E* **66**, 021702 (2002).
  - [83] D.A. Olson, S. Pankratz, P.M. Johnson, A. Cady, H.T. Nguyen, and C.C. Huang, Optical studies of the smectic-*C*\*<sub>α</sub> phase layer structure in free-standing films // *Phys. Rev. E* **63**, 061711 (2001).
  - [84] D. Konovalov, H.T. Nguyen, M. Čopič, and S. Sprunt, Structural properties of the ferroelectric phases of a chiral liquid crystal revealed by dynamic light scattering // *Phys. Rev. E* **64**, 010704(R) (2001).
  - [85] P.V. Dolganov, Y. Suzuki, and A. Fukuda Structural transitions in thin free-standing films of an antiferroelectric liquid crystal exhibiting the smectic-*C*<sub>α</sub> phase in the bulk sample // *Phys. Rev. E* **65**, 031702 (2002).
  - [86] P.V. Dolganov, E.I. Demikhov, Y. Suzuki, and A. Fukuda Temperature- and Field-Induced Transitions in Free-Standing Films of Antiferroelectric Liquid Crystal // *ЖЭТФ* **95**, 728 (2002).
  - [87] B.I. Lev, S.B. Chernyshuk, P.M. Tomchuk, and H. Yokoyama, Symmetry breaking and interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E* **65**, 021709 (2002).
  - [88] S. Grollau, N.L. Abbott, and J.J. de Pablo, Spherical particle immersed in a nematic liquid crystal: Effects of confinement on the director field configurations // *Phys. Rev. E* **67**, 011702 (2003).
  - [89] D. Andrienko, G. Germano, and M.P. Allen, Computer simulation of topological defects around a colloidal particle or droplet dispersed in a nematic host // *Phys. Rev. E* **63**, 041701 (2001).
  - [90] D. Andrienko, M.P. Allen, G.Skačej, and S. Žumer, Defect structures and torque on an elongated colloidal particle immersed in a liquid crystal host // *Phys. Rev. E* **65**, 041702 (2002).
  - [91] P. Cluzeau, P. Poulin, G. Joly, and H.T. Nguyen, Interactions between colloidal inclusions in two-dimensional smectic-*C*\* films // *Phys. Rev. E* **63**, 031702 (2001).



- [92] P. Cluzeau, G. Joly, H.T. Nguyen, V.K. Dolganov, Two-dimensional ordering of inclusions in smectic-*C* films // Письма в ЖЭТФ **75**, 573 (2002).
- [93] P. Cluzeau, G. Joly, H.T. Nguyen, V.K. Dolganov, Formation of two-dimensional crystal-like structures from inclusions in smectic *C* films // Письма в ЖЭТФ **76**, 411 (2002).
- [94] П.В. Долганов и Б.М. Болотин, Ориентационные дефекты в свободно подвешенных смектических *C* плёнках // Письма в ЖЭТФ **77**, 503 (2003).
- [95] P. Cluzeau, G. Joly, H.T. Nguyen, C. Gors, and V.K. Dolganov, Free-standing smectic films at high temperature // Liquid Crystals **29**, 505 (2002).
- [96] E.I. Demikhov, M. John and K. Krohn, Anomalous behaviour of photoactive free-standing films under illumination // Liq. Cryst. **23**, 443 (1997).
- [97] A.C. Mitus, H. Weber, and D. Marx, Local structure analysis of the hard-disk fluid near melting // Phys. Rev. E **55**, 6855 (1997).
- [98] P.N. Pusey, в книге Liquids, Freezing and the Glass Transition, (North Holland, Amsterdam, 1991).
- [99] M. Heni and H. Löwen, Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal // Phys. Rev. E **60**, 7054 (1999).
- [100] M.S. Turner and P. Sens, Interactions between particulate inclusions in a smectic-*A* liquid crystal // Phys. Rev. E **55**, R1275 (1997).
- [101] M.S. Turner and P. Sens, Multipole expansion for inclusions in a lamellar phase // Phys. Rev. E **57**, 823 (1998).
- [102] L. Lejcek and P. Oswald, Influence of surface-tension on the stability of edge dislocations in smectic-*A* liquid-crystals // J. Phys. II **1**, 931 (1991).
- [103] J.-C. Géminard, C. Laroche, and P. Oswald, Edge dislocation in a vertical smectic-*A* film: Line tension versus film thickness and Burgers vector // Phys. Rev. E **58**, 5923 (1998).
- [104] A. Zywockinski, F. Picano, P. Oswald, and J.C. Géminard, Edge dislocation in a vertical smectic-*A* film: Line tension versus temperature and film thickness near the nematic phase // Phys. Rev. E **62**, 8133 (2000).
- [105] H. Schüring and R. Stannarius, Isotropic Droplets in Thin Free Standing Smectic Films // Langmuir **18**, 9735 (2002).
- [106] D. Voloschenko, O.P. Pishnyak, S.V. Shiyankovskii, and O.D. Lavrentovich, Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals // Phys. Rev. E **65**,

060701(R) (2002).

**Публикации автора по теме диссертации**

1. P.V. Dolganov, J.W. Goodby, A. Seed, Optical reflectivity study of synclinic and anticlinic structures in thin freely suspended smectic films // Eur. Phys. J. E **3**, 7 (2000).
2. P.V. Dolganov, Y. Suzuki, and A. Fukuda, Structural transitions in thin free-standing films of an antiferroelectric liquid crystal exhibiting the smectic- $C_\alpha$  phase in the bulk sample // Phys. Rev. E **65**, 031702 (2002).
3. P.V. Dolganov, E.I. Demikhov, Y. Suzuki, and A. Fukuda, Temperature- and Field-Induced Transitions in Free-Standing Films of Antiferroelectric Liquid Crystal // ЖЭТФ **122**, 840 (2002).
4. P.V. Dolganov, V.M. Zhilin, V.E. Dmitrienko, E.I. Kats, Polar Smectic Subphases: Phase Diagrams, Structures and X-ray Scattering // Письма в ЖЭТФ **76**, 579 (2002).
5. P.V. Dolganov, V.M. Zhilin, V.K. Dolganov, E.I. Kats, Structures and Phase Transitions in Polar Smectic Liquid Crystals // Phys. Rev. E **67** 041716 (2003).
6. П.В. Долганов и Б.М. Болотин, Ориентационные дефекты в свободно подвешенных смектических  $C$  плёнках // Письма в ЖЭТФ **77**, 503 (2003).

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. профессору Е.И. Демихову за постоянную поддержку и плодотворные дискуссии, кафедре физики твёрдого тела ИФТТ РАН за обучение, участникам семинаров ИФТТ РАН, на которых докладывались и обсуждались работы, родителям за поддержку, дирекции и сотрудникам ИФТТ РАН, в котором выполнялась настоящая работа.