# Тепловые флуктуации в смектических-А пленках на поверхности твердых подложек

#### © Л.В. Миранцев

Институт проблем машиноведения Российской академии наук, 199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: miran@microm.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 18 сентября 2003 г. В окончательной редакции 10 ноября 2003 г.)

> Проведен расчет статических и динамических характеристик флуктуаций смещения слоев в смектических-А пленках, закрепленных на поверхности твердой подложки, с учетом профилей модулей поперечного изгиба и растяжения (сжатия) смектических слоев. Учитываются различие ограничивающих поверхностей пленки и отсутствие симметрии в профилях упругих модулей относительно центрального слоя пленки. Определены профили флуктуаций смещения смектических слоев и корреляции между ними для пленок, образованных жидкокристаллическими соединениями с объемным фазовым переходом смектик-А-нематик. Рассчитаны динамические корреляционные функции для этих флуктуаций и с их помощью вычислены корреляции между интенсивностями рентгеновского излучения, рассеянного на пленке в разные моменты времени. Показано, что в отличие от свободно подвешенных смектических-А пленок в смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, влияние температуры на динамику флуктуаций смещения слоев может быть обнаружено в экспериментах по динамическому рассеянию рентгеновского излучения на не очень толстых пленках (число слоев  $N \sim 20$ ) и при значительно меньших величинах составляющей импульса отдачи в плоскости пленки.

> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32084).

Смектические жидкие кристаллы обладают одномерной слоистой структурой [1], вследствие чего они способны образовывать свободно подвешенные пленки с макроскопической площадью ( $\sim cm^2$ ) [2] и толщиной, которую можно варьировать от нескольких сотен слоев до двух и даже одного смектического слоя [3,4]. Это делает их наиболее подходящими модельными объектами для изучения физики двумерных систем. Кроме того, в тонких свободно подвешенных смектических пленках (СПСП) эффекты, связанные с их микроскопической толщиной, сочетаются с поверхностными эффектами. Такая комбинация приводит к появлению в этих пленках явлений, не наблюдаемых в объемной фазе жидких кристаллов (ЖК) [5-9]. По этим причинам в течение последних 20-25 лет СПСП являются объектами интенсивного экспериментального и теоретического исследования.

В последнее время значительный интерес привлекают смектические пленки, закрепленные на поверхности твердой подложки [10–15]. Так же как и в случае СПСП, здесь основными направлениями исследования являются эксперименты по зеркальному и диффузному (незеркальному) малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, а также нейтронов, которые дают сведения как о равновесных характеристиках пленок (число смектических слоев, толщина слоя, тип упаковки молекул в слое), так и о тепловых флуктуациях в пленках. Кроме того, данные экспериментов по диффузному рассеянию рентгеновских лучей [10–12,15] содержат также информацию о дефектах поверхности подложки, индуцирующих искажения в слоях лежащей на ней

пленки. В работе [16] было показано, что корреляционные функции флуктуаций смещения слоев такой пленки, определяющие интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей, могут быть разделены на две части, одна из которых определяется собственно тепловыми флуктуациями смещения смектических слоев, а другая — дефектами на поверхности подложки. Таким образом, наличие адекватного теоретического описания тепловых флуктуаций смещения слоев пленки обеспечивает возможность рентгеновских лучей информации как о тепловых флуктуациях в пленке, так и о дефектах на поверхности подложки.

Теоретическое описание тепловых флуктуаций смещения слоев в смектических-А (Sm A) пленках, закрепленных на поверхности твердой подложки, было предложено в [16,17]. В этих работах такие флуктуации описываются с помощью хорошо известной дискретной модели [18-20] (Н-модель), предложенной для описания флуктуаций смещения слоев в свободно подвешенных смектических-А пленках (СПСАП). В такой модели смектическая-А пленка считается пространственно однородной и характеризуется числом смектических слоев N, коэффициентом поверхностного натяжения у ее свободной поверхности (в [16] коэффициент поверхностного натяжения границы раздела пленка-подложка считается бесконечно большим, а в [17] используется эквивалентное предположение о неподвижности граничащего с подложкой смектического слоя), а также упругими модулями поперечного изгиба К и растяжения (сжатия) В смектических слоев. При этом две последние величины считаются одинаковыми для всех слоев пленки незави-

симо от их положения и приравниваются к соответствующим упругим модулям в объеме смектической-А фазы. В работах [21-23] указывалось, что даже для СПСАП это предположение является физически оправданным только при температурах значительно более низких, чем температуры фазовых переходов Sm А-нематик (Sm A-N) или Sm A-изотропная фаза (Sm A-I) в объеме ЖК. В этом случае Sm A-структура является достаточно хорошо установившейся во всем объеме пленки, и ориентационное и трансляционное упорядочение молекул, а следовательно, и упругие характеристики внутренних и поверхностных слоев пленки мало отличаются друг от друга. Однако тонкие смектические пленки некоторых ЖК могут существовать при температурах, значительно превышающих температуры исчезновения смектического порядка в объеме мезогенов [5–9]. Микроскопическая модель СПСАП [24-27], довольно хорошо описывающая поведение таких пленок при нагревании выше точек фазовых переходов Sm A-N и Sm A-I, предсказывает, что в этом случае как ориентационное, так и трансляционное упорядочение во внутренних слоях пленки может быть существенно ниже, чем вблизи свободных ограничивающих поверхностей. Этот теоретический результат подтвержден экспериментально при исследовании спектров пропускания СПСАП в оптическом диапазоне длин волн [28] и при измерении коэффициентов зеркального отражения рентгеновских лучей для смектических-А пленок выше точки фазового перехода Sm A-N в объеме ЖК [9]. Хорошо известно [1], что в объеме ЖК модуль поперечного изгиба К пропорционален квадрату параметра ориентационного порядка *p*, а модуль растяжения (сжатия) смектических слоев В пропорционален квадрату параметра трансляционного порядка s. Если предположить, что эти соотношения также справедливы для ЖК-пленок, то в них при температурах, превышающих температуры фазовых переходов Sm A-N или Sm A-I в объеме ЖК, упругие модули смектических слоев должны уменьшаться с расстоянием до свободной поверхности и достигать минимальных значений в центре пленки. Поскольку существование такого профиля упругих модулей совершенно не учитывается в модели [18-20], при таких температурах она должна давать неверные значения флуктуаций смещения смектических слоев и корреляций между этими флуктуациями. Влияние пространственной неоднородности СПСАП на тепловые флуктуации смещения ее слоев было теоретически исследовано в работах [21-23], где установлено сильное расхождение с предсказаниями Н-модели при предельно высоких температурах существования СПСАП заданной толщины. Следует, однако, отметить, что допущение пространственной неоднородности смектической пленки, закрепленной на поверхности подложки, может не выполняться и при более низких температурах. Это связано с тем, что ограничивающие ее поверхности (свободная поверхность и граница раздела пленкаподложка) неэквивалентны и могут оказывать различное ориентирующее воздействие на молекулы пленки. В результате пленка уже не обладает симметрией от-

носительно ее центрального слоя, что несовместимо с допущением ее пространственной однородности. Все это свидетельствует о неадекватности теоретического описания тепловых флуктуаций смещения слоев в таких пленках, предложенного в работах [16,17].

Хотя статические свойства тепловых флуктуаций смещения слоев в СПСП исследуются уже довольно давно, их динамика начала изучаться всего несколько лет назад. Для ее экспериментального исследования были разработаны методики динамического рассеяния когерентного мягкого [29] и жесткого [30] рентгеновского излучения, а теоретическое описание полученных экспериментальных результатов было представлено в работах [31-34]. В основу этого описания положены ленеаризованные уравнения гидродинамики смектической-А фазы, а также упомянутая выше модель [18-20] для энергии флуктуаций смещения слоев в СПСАП. Модели [31-34] позволяют определить динамические корреляционные функции для флуктуаций смещения слоев пленки, а затем с их помощью вычислить корреляции между интенсивностями рентгеновского излучения, рассеянного на пленке в разные моменты времени. Их предсказания качественно согласуются с результатами экспериментов [29,30] по динамическому рассеянию когерентного рентгеновского излучения на СПСАП различной толщины. Что касается динамики тепловых флуктуаций смещения слоев в смектических-А пленках, закрепленных на поверхности твердой подложки, то, хотя до сих пор она не была изучена экспериментально, ее теоретическое исследование уже было проведено в [17] в рамках той же модели [18-20], пренебрегающей пространственной неоднородностью пленки. Следствием этого является атермичность результатов, полученных в этой работе, поскольку такое пренебрежение приводит к полному игнорированию зависимости вязкоупругих характеристик слоев пленки от температуры.

Влияние профилей упругих модулей поперечного изгиба К и растяжения (сжатия) В смектических слоев, а следовательно, и температуры на динамику тепловых флуктуаций смещения слоев в СПСАП теоретически исследовано в нашей предыдущей работе [35]. В ней было показано, что это влияние может быть обнаружено в экспериментах по динамическому рассеянию рентгеновского излучения на достаточно толстых пленках (N > 100) и при больших величинах  $(> 10^6 \text{ cm}^{-1})$ составляющей импульса отдачи в плоскости пленки. В пленках меньшей толщины и при не столь больших составляющих импульса отдачи в плоскости пленки главную роль в динамике тепловых флуктуаций смещения слоев в СПСАП играет так называемая акустическая мода [31,32] с практически не зависящим от температуры временем релаксации

$$\tau^{(1)} = N d_{\rm in} \eta_3 / 2\gamma, \tag{1}$$

где  $d_{in}$  — межслоевое расстояние,  $\eta_3$  — коэффициент вязкости для межслоевого скольжения. Этой моде соот-

ветствует такое движение пленки, при котором не меняются межслоевые расстояния и, следовательно, отсутствует какая-либо зависимость движения от профилей упругих модулей К и В. Однако в случае смектической пленки, закрепленной на поверхности твердой подложки, акустическая мода ее движения отсутствует [17]. Таким образом, при тепловых флуктуациях смещения ее слоев всегда меняется межслоевое расстояние, и динамические характеристики флуктуаций должны зависеть от профилей К и В, а следовательно, и от температуры также в случае не очень толстых пленок и при не столь больших значениях составляющей импульса отдачи в плоскости пленки. Другими словами, пространственная неоднородность пленок, закрепленных на поверхности подложки, должна влиять на тепловые флуктуации смещения их слоев сильнее, чем это имеет место в СПСАП.

В настоящей работе приводятся результаты расчетов статических и динамических характеристик флуктуаций смещения слоев в смектических-А пленках, закрепленных на поверхности твердой подложки, с учетом зависимостей модулей поперечного изгиба К и растяжения (сжатия) В смектических слоев от расстояния до ограничивающих поверхностей пленки. Эти расчеты аналогичны вычислениям, проведенным в работах [21-23] и [35] для тепловых флуктуаций в СПСАП, но в них принимаются во внимание различие ограничивающих поверхностей пленки (коэффициент поверхностного натяжения у считается конечным для ее свободной поверхности и бесконечно большим для границы раздела пленка-подложка) и отсутствие симметрии в профилях упругих модулей К и В относительно центрального слоя пленки. Эти профили определяются с помощью микроскопической модели [24-27], но с учетом разного ориентирующего воздействия ограничивающих поверхностей на молекулы пленки. Рассчитаны профили флуктуаций смещения смектических слоев и корреляции между этими флуктуациями для пленок, образованных ЖК-соединениями с объемным фазовым переходом Sm A-N. Расчеты проводились как при температурах значительно более низких, чем температура фазового перехода в объеме ЖК, так и при температурах предельно высоких для существования пленок заданной толщины. Показано, что ниже температуры исчезновения смектического порядка в объеме ЖК учет профилей упругих моделей К и В не дает существенных расхождений с результатами [16,17], полученными в рамках Н-модели. Однако при температурах, значительно превышающих температуру объемного фазового перехода, такой учет может привести к значительным отклонениям от предсказаний этой модели, особенно если ориентирующее воздействие твердой подложки на молекулы ЖК значительно слабее ориентирующего воздействия свободной поверхности пленки. Также были рассчитаны динамические корреляционные функции для этих флуктуаций, а затем с их помощью вычислены корреляции между интенсивностями рентгеновского излучения, рассеянного на пленке в разные моменты времени. Показано, что в

отличие от СПСАП влияние температуры на динамику флуктуаций смещения слоев в смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, может быть обнаружено в экспериментах по динамическому рассеянию рентгеновского излучения на не очень толстых пленках ( $N \sim 20$ ) и при значительно меньших величинах ( $\leq 10^5 \, {\rm cm}^{-1}$ ) составляющей импульса отдачи в плоскости пленки.

## Флуктуации смещения слоев в смектической-А пленке на поверхности твердой подложки и корреляции между ними

Как было показано в работах [16,17], для описания тепловых флуктуаций смещения смектических слоев от их равновесных положений в закрепленной на поверхности твердой подложки смектической-А пленке можно использовать ту же дискретную модель, которая была предложена в [18-20] для описания таких флуктуаций в СПСАП. Рассмотрим закрепленную на подложке смектическую-А пленку, состоящую из N дискретных слоев. Если  $u_n(x, y)$  — флуктуационные смещения ее слоев от их равновесных положений  $z_n = (n-1)d$  вдоль оси z, перпендикулярной плоскости слоев, где d толщина смектического слоя, а *n* — его номер, то таким смещениям соответствует избыточная свободная энергия F, состоящая из объемного вклада F<sub>B</sub>, описываемого уравнениями (2) и (3) работы [21], и поверхностного вклада  $F_S$ , который, согласно [16], определяется следующим выражением:

$$F_{S} = \frac{1}{2} \int \left[ \gamma_{1} |\nabla_{\perp} u_{1}(\mathbf{R})|^{2} + \gamma_{N} |\nabla_{\perp} u_{N}(\mathbf{R})|^{2} \right] d\mathbf{R}, \quad (2)$$

где  $\gamma_1$  — коэффициент поверхностного натяжения свободной поверхности пленки,  $\gamma_N$  — коэффициент поверхностного натяжения границы раздела пленка-подложка, **R** — радиус-вектор в плоскости смектических слоев  $(R^2 = x^2 + y^2), \nabla_{\perp}$  — проекция оператора  $\nabla$  на плоскость (x, y).

С помощью непрерывного преобразования Фурье

$$u_n(\mathbf{R}) = (2\pi)^{-2} \int u_n(\mathbf{q}_\perp) \exp(i\mathbf{q}_\perp \mathbf{R}) d\mathbf{q}_\perp$$
(3)

получается простое компактное выражение для избыточной свободной энергии *F* 

$$F = \frac{1}{2} \sum_{k,n=1}^{N} \int u_k(\mathbf{q}_\perp) M_{kn} u_n(-\mathbf{q}_\perp) d\mathbf{q}_\perp, \qquad (4)$$

где  $M_{kn}$  — элементы матрицы ленточного типа. У такой матрицы ненулевыми являются только диагональные и первые рядом слоящие элементы, которые определяются

следующими формулами:

$$M_{11} = \gamma_1 q_\perp^2 + K_1 dq_\perp^4 + (B_1 + B_2)/2d = b_1, \quad (5)$$

$$M_{NN} = \gamma_N q_{\perp}^2 + K_N dq_{\perp}^4 + (B_{N-1} + B_N)/2d = b_N, \quad (6)$$
$$M_{nn} = K_n dq_{\perp}^4 + (B_{n-1} + 2B_n + B_{n+1})/2d$$

 $= b_n, \quad n = 2, \quad N - 1,$  (7)

$$M_{n+1n} = M_{nn+1} = -(B_n + B_{n+1})/2d$$
  
=  $c_n, \quad n = 1, \quad N-1,$  (8)

где  $K_n$  — модуль поперечного изгиба в слое n пленки, а  $B_n$  — модуль растяжения (сжатия) этого слоя. Если нам известны значения упругих модулей K и B в объеме смектической-A фазы данного ЖК при некоторой температуре  $T_0$  ( $K(T_0) \equiv K_0$ ,  $B(T_0) \equiv B_0$ ), более низкой, чем температура фазового перехода Sm A–I или Sm A–N, то величины  $K_n$  и  $B_n$  для любой пленки этого ЖК заданной толщины при любой температуре Tее существования могут быть определены с помощью микроскопической модели [24–27] для тонкого слоя ЖК с двумя ограничивающими поверхностями. Алгоритм определения этих модулей подробно описан в наших предыдущих работах [21,23].

Зная элементы  $M_{kn}$  прямой матрицы, можно определить элементы  $(M^{-1})_{kn}$  матрицы, обратной ей, и с их помощью вычислить средние флуктуации смещения слоев пленки  $\sigma_n = \langle u_n^2(0) \rangle^{1/2}$  и корреляции  $g_{k,n}(R) = \langle u_k(\mathbf{R})u_n(0) \rangle / (\sigma_k \sigma_n)$  между ними. Согласно [18,19],

$$\sigma_n^2 = \langle u_n^2(0) \rangle = \frac{k_{\rm B}T}{(2\pi)^2} \int \left( M^{-1} \right)_{nn} d\mathbf{q}_\perp, \qquad (9)$$

$$\langle u_k(\mathbf{R})u_n(0)\rangle = \frac{k_{\rm B}T}{(2\pi)^2} \int \left(M^{-1}\right)_{kn} \exp(i\mathbf{q}_{\perp}\mathbf{R})d\mathbf{q}_{\perp},$$
 (10)

где  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана. В правых частях соотношений (9) и (10) нижний предел интегрирования определяется поперечными размерами пленки L, а верхний предел — диаметром молекул a  $(2\pi/L \le |q_{\perp}| \le 2\pi/a)$ . Если поперечные размеры пленки являются макроскопическими ( $L \sim \text{cm}$ ), то нижние пределы интегрирования в (9) и (10) можно положить равными нулю.

Численные расчеты флуктуаций смещения смектических слоев  $\sigma_n$  и корреляций  $g_{k,n}(R)$  проводились для закрепленной на поверхности твердой подложки смектической-А пленки, состоящей из N = 24 слоев. При этом предполагалось, что она создана из ЖК со слабым фазовым переходом первого рода Sm A–N. В хорошо известной модели Мак-Миллана [36] для объемной смектической-А фазы, а также в модели [24–27] для тонкого слоя ЖК с двумя ограничивающими поверхностями такому случаю соответствует значение модельного параметра  $\alpha = 2 \exp \left[ -(\pi r_0/d)^2 \right] \le 0.98$ , где  $r_0$  — характерный радиус взаимодействия для модельного

парного потенциала межмолекулярного взаимодействия, используемого в теории Мак-Миллана. Как и в [21–23] наши расчеты проводились при  $\alpha = 0.871$ . Тепловые флуктуации смещения слоев в пленке и корреляции между ними рассчитывались при двух температурах, первая из которых Т1 была значительно ниже температуры фазового перехода Sm A-N в объеме ЖК, а вторая T<sub>2</sub> — чуть ниже предельной температуры существования пленки заданной толщины. Согласно [24-27], предельной считается такая температура, при которой в объеме пленки практически полностью исчезает смектическое упорядочение  $(s \rightarrow 0)$ . Как и в [21–23],  $T_1$ бралась равной  $T_1 = 0.204(V_0/k_B)$  (согласно [36], при  $\alpha = 0.871$  температура перехода Sm A–N в объеме ЖК равна  $T_{\rm AN} = 0.2091(V_0/k_{\rm B}))$ , где  $V_0$  — константа межмолекулярного взаимодействия в теории Мак-Миллана. В рамках модели [24–27] величина температуры Т<sub>2</sub> определяется ориентирующим воздействием на молекулы ЖК ограничивающих поверхностей пленки. Это воздействие имитируется эффективными внешними полями, сила которых пропорциональна константам взаимодействия W<sub>1</sub> (свободная поверхность пленки) и W<sub>N</sub> (граница раздела пленка-подложка). Как и в наших предыдущих работах [21–23], отношение константы  $W_1$ к константе межмолекулярного взаимодействия V<sub>0</sub> считалось равным 1.6. Что касается константы W<sub>N</sub>, то мы рассмотрели три случая. В первом из них W<sub>N</sub> считалась равной W<sub>1</sub> (ориентирующие воздействия на молекулы пленки ее ограничивающих поверхностей совпадают). Во втором случае  $W_N = 5W_1$  (сильное ориентирующее воздействие границы раздела пленка-подложка), а в третьем  $W_{\rm N} = W_1/5$  (ориентирующее воздействие границы раздела пленка-подложка слабее ориентирующего воздействия свободной поверхности). Тогда в первом случае, как и в [21–23],  $T_2 = 0.21035(V_0/k_B)$ , во втором случае  $T_2 = 0.21039(V_0/k_B)$ , а в третьем  $T_2 = 0.2093(V_0/k_B)$ . Величины модулей поперечного изгиба  $K_0$  и растяжения (сжатия) смектических слоев  $B_0$ для объемной фазы ЖК при температуре T<sub>1</sub> более низкой, чем T<sub>AN</sub>, как и в [21–23], предполагались равными  $K_0 = 10^{-6}$  dyn и  $B_0 = 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup> (типичные величины для большинства ЖК [1]). Величина коэффициента поверхностного натяжения у1 для свободной поверхности пленок была взята из [9] и считалась равной 25 dyn/cm, а величина  $\gamma_N$ , как и в [16], предполагалась бесконечно большой ( $\gamma_N = 1000 \gamma_1$ ). Толщина смектических слоев в пленке *d* считалась не зависящей от температуры и равной длине молекулы l = 30 Å, а диаметр молекулы aсчитался равным 4 Å (типичные размеры для молекул ЖК [1]).

Прежде всего с помощью модели [24–27] были вычислены профили упругих модулей *K* и *B* для трех упомянутых выше соотношений между ориентирующими воздействиями двух ограничивающих поверхностей пленки. Как и следовало ожидать, в первом случае полученные профили полностью совпадают с аналогичными профилями, представленными в наших предыдущих работах, где рассматривались тепловые флуктуации



**Рис.** 1. Профили модуля поперечного изгиба *K* в смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, ниже температуры фазового перехода Sm A–N и при предельно высокой температуре ее существования. N = 24,  $\alpha = 0.871$ ,  $W_1/V_0 = 1.6$ ,  $W_N = W_1/5$ .  $T = T_1 = 0.204(V_0/k_B)$  (*I*) и  $T_2 = 0.2093(V_0/k_B)$  (2).



**Рис. 2.** Профили модуля растяжения (сжатия) смектических слоев *B* в смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, при тех же условиях, что и для рис. 1.  $T = T_1 = 0.204(V_0/k_B)$  (*I*) и  $T_2 = 0.2093(V_0/k_B)$  (*2*).

смещения смектических слоев в СПСАП (см. рис. 1 и 2 в [21,23]). Профили, полученные во втором случае  $(W_N = 5W_1)$ , также почти не отличаются от этих кривых, хотя значения  $K/K_0$  и  $B/B_0$  для слоя N пленки немного больше, чем в первом случае. Однако в третьем случае  $(W_N = W_1/5)$  профили для  $K/K_0$  (рис. 1) и  $B/B_0$  (рис. 2) уже значительно отличаются от соответствующих кривых в [21,23]. Во-первых, как и следовало ожидать, они несимметричны относительно центра пленки. Во-вторых, минимальные значения упругих модулей (особенно это относится к модулю B) соответствуют уже не центральной части пленки, а ее слою, примыкающему к поверхности твердой подложки. Следует также отметить, что если при низкой температуре  $T_1$  (кривые 1 на рис. 1, 2, а также рис. 1 и 2 в [21,23]) профили упругих модулей К и В во всех трех случаях имеют довольно значительное плато в центральной части пленки, на котором эти модули почти постоянны и их величины близки к объемным значениям  $K_0$  и  $B_0$  соответственно, то при предельно высокой температуре существования пленки Т<sub>2</sub> это плато отсутствует (см. кривые 2 на указанных рисунках). Следовательно, при температуре Т<sub>1</sub> значительная часть смектической-А пленки на поверхности твердой подложки действительно является пространственно однородной (или почти однородной) и используемая в работах [16,17] Н-модель [18-20] должна давать результаты, мало отличающиеся от наших. Однако вблизи предельной температуры существования пленки заданной толщины  $(T = T_2)$  во всех рассмотренных случаях пленка уже не является пространственно однородной (кривые 2 на рис. 1, 2, а также рис. 1 и 2 в [21,23]). Кроме того, в третьем случае пленка совершенно несимметрична относительно ее центра и упругие модули К и В в слоях, прилегающих к поверхности подложки, значительно меньше, чем вблизи свободной поверхности. Именно в этом случае различие между результатами [16,17], полученными в рамках Н-модели, и нашими результатами должно быть наиболее существенным.

Полученные профили упругих модулей К и В были затем использованы при расчете профилей флуктуаций смещения смектических слоев  $\sigma_n$  в 24-слойной смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, как при низкой температуре T<sub>1</sub>, так и при предельно высокой температуре ее существования Т<sub>2</sub>. Результаты этих расчетов для первого  $(W_{\rm N}=W_1)$  и третьего  $(W_{\rm N}=W_1/5)$  случаев приведены на рис. 3 (профили  $\sigma_n$  для второго случая ( $W_N = 5W_1$ ) мало отличаются от соответствующих профилей при  $W_{\rm N} = W_1$ ). На этом же рисунке штриховой линией показан профиль флуктуаций смещения  $\sigma_n$ , полученный с помощью модели [18,20]. Как и следовало ожидать, при  $T = T_1$  в обоих случаях наши результаты мало отличаются от результатов, найденных в рамках этой модели. Однако вблизи предельных температур существования пленок  $(T = T_2)$  учет профилей упругих модулей *К* и *В* приводит к существенному отклонению от предсказаний модели [18,20]. Так, в первом случае рассчитанное с учетом этих профилей максимальное значение флуктуаций смещения слоев пленки  $\sigma_n$  при температуре  $T_2 = 0.21035(V_0/k_B)$  примерно в 1.5 раза превосходит максимальное значение  $\sigma_n$  при температуре  $T_1$ . Кроме того, максимум профиля  $\sigma_n$  смещается в центр пленки, где значения модулей К и В минимальны. В то же время, согласно расчетам, проведенным в рамках Н-модели, профиль этих флуктуаций при таком росте температуры пленки меняется очень слабо. В третьем случае рост температуры пленки от меньшего значения T<sub>1</sub> до предельно высокой величины  $T_2 = 0.2093(V_0/k_B)$  приводит к еще более радикальным изменениям в профиле флук-



Рис. 3. Профили флуктуаций смещения смектических слоев в смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, рассчитанные как с учетом профилей модулей упругости *K* и *B*, так и в рамках H-модели [18-20].  $W/V_0 = 1.6$ ,  $K_0 = 10^{-6}$  dyn,  $B_0 = 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>,  $\gamma_1 = 25$  dyn/cm.  $I - W_N = W_1$ ,  $T = T_1 = 0.204(V_0/k_B)$ ;  $2 - W_N = W_1$ ,  $T = T_2 = 0.21035(V_0/k_B)$ ;  $3 - W_N = W_1/5$ ,  $T = T_1 = 0.204(V_0/k_B)$ ;  $4 - W_N = W_1/5$ ,  $T = T_2 = 0.2093(V_0/k_B)$ . Штриховая кривая — результаты, полученные в рамках H-модели.

туаций  $\sigma_n$ . Если при  $T = T_1$  реализуется весьма слабая зависимость величины этих флуктуаций от номера слоя (за исключением резкого обращения  $\sigma_n$  в нуль при n = 24), то при предельно высокой температуре существования пленки Т2 наблюдается заметное возрастание (примерно в 2 раза) величины  $\sigma_n$  с ростом *n* вплоть до предпоследнего слоя пленки, а затем ее резкое падение до нуля при n = 24. Таким обраом, максимум профиля  $\sigma_n$ оказывается вблизи поверхности твердой подложки, т.е. опять там, где значения упругих модулей К и В минимальны (рис. 1 и 2). Другими словами, во всех рассмотренных случаях самые значительные тепловые флуктуации смещения слоев пленки наблюдаются там, где имеет место наибольшее ослабление слоистой смектической структуры. При этом профиль флуктуаций определяется ориентирующими воздействиями на молекулы пленки ее ограничивающих поверхностей.

Нами были рассчитаны также корреляции  $g_{k,n}(R)$  между флуктуациями смещения различных слоев в смектических-А пленках на поверхности твердой подложки. Результаты этих расчетов для корреляций между флуктуациями смещения центрального (k = 12) и остальных (n = 1, 24) слоев ( $\mathbf{R} = 0$ ) при  $W_{\rm N} = W_1$  приведены на рис. 4. Ниже температуры исчезновения смектического порядка в объеме ЖК ( $T = T_1$ ) полученные результаты очень близки к результатам, полученным в рамках Н-модели [18–20] (штриховая кривая на рис. 4). Имеет место существенное уменьшение корреляции  $g_{12,n}(0)$  с ростом абсолютной величины разности между номерами n и 12. Однако, как и следовало ожидать, полученные зависимости несимметричны относительно

центра пленки и убывание корреляции  $g_{12,n}(0)$  по мере приближения к свободной поверхности пленки происходит заметно медленнее, чем при приближении к поверхности твердой подложки. Если вблизи свободной поверхности (n = 1) значение корреляции  $g_{12n}(0)$ превышает 0.2, то для предпоследнего слоя пленки (n = 23), расположенного вблизи подложки, величина g<sub>12.n</sub>(0) близка к нулю. Такая разница в величинах этих корреляций вызвана тем, что слои, расположенные вблизи свободной поверхности пленки, могут смещаться относительно своего положения равновесия синхронно с ее центральными слоями. В то же время слои пленки, расположенные по соседству с ее последним слоем, жестко закрепленным на поверхности твердой подложки, не имеют такой возможности из-за больших энергетических затрат, связанных с деформациями растяжения (сжатия) этих слоев.

Наши расчеты также показывают, что при нагревании смектических-А пленок, закрепленных на поверхности твердых подложек, до предельно высоких температур их существования  $T_2$  величины корреляций  $g_{k,n}(0)$  между флуктуациями смещения их слоев изменяются не так сильно, как профили этих флуктуаций (рис. 4). При этом такие изменения полностью определяются ориентирующими воздействиями ограничивающих поверхностей пленки на ее молекулы. Если такое ориентирующее воздействие со стороны границы раздела пленка-подложка равно ориентирующему воздействию свободной поверхности пленки ( $W_N = W_1$ ) или превосходит его ( $W_{\rm N} = 5W_1$ ), нагревание пленки приводит, как и в случае СПСАП, к уменьшению корреляций  $g_{12,n(0)}$  (рис. 4). Если же ориентирующее воздействие границы раздела пленка-подложка слабее ориентирующего воздействия свободной поверхности ( $W_{\rm N} = W_1/5$ ), увеличение температуры пленки ведет к усилению этих корреляций  $g_{12,n}(0)$ . Данные результаты имеют довольно



**Рис. 4.** Корреляции  $g_{12,n}(0)$  между флуктуациями смещения 12-го и остальных (n = 1, 24) слоев смектической-А пленки, закрепленной на поверхности твердой подложки. Параметры N,  $\alpha$ ,  $W_1$ ,  $K_0$ ,  $B_0$  и  $\gamma_1$  те же, что и для рис. 3.  $W_N = W_1$ .  $T = T_1 = 0.204(V_0/k_B)$  (I) и  $T_2 = 0.21035(V_0/k_B)$  (2). Штриховая кривая — результаты, полученные в рамках Н-модели.

простое физическое объяснение. В первых двух случаях ( $W_N = W_1$  и  $W_N = 5W_1$ ) нагревание смектической-А пленки на поверхности твердой подложки до предельно высокой температуры ее существования Т2 приводит к значительному уменьшению упругих модулей К и В в центральной части пленки, тогда как в ее приповерхностных слоях эти модули практически не меняются. Как уже отмечалось выше, профили К и В в этих случаях практически не отличаются от аналогичных профилей в СПСАП (см. рис. 1 и 2 в [21,23]). Поскольку флуктуационные смещения центральных смектических слоев пленки передаются другим ее слоям через слои, прилегающие к центральным, существенное уменьшение их жесткости должно приводить к ослаблению корреляций  $g_{12,n}(0)$  между флуктуационными смещениями центральных слоев и остальных слоев пленки. В третьем из рассмотренных случаев ( $W_{\rm N} = W_1/5$ ) нагревание пленки до предельно высокой температуры Т<sub>2</sub> не только приводит к уменьшению жесткости ее центральной части, но еще в большей степени уменьшает жесткость смектических слоев, прилегающих к поверхности твердой подложки (кривые 2 на рис. 1 и 2 настоящей работы), неподвижность которых препятствует синхронности флуктуационных смещений слоев пленки. Таким образом, в этом случае нагревание пленки в основном устраняет препятствие для такой синхронности и, следовательно, должно приводить к усилеию корреляций  $g_{12,n}(0)$ .

## Динамика флуктуаций смещения слоев в смектической-А пленке на поверхности твердой подложки

Согласно модели [31,32], изменение во времени флуктуационных смещений  $u_n(x, y)$  слоев смектическойпленки от их положения равновесия описывается уравнениями движения

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -\eta_3 \Delta_\perp \frac{\partial u_n}{\partial t} - \frac{1}{d} \delta F / \delta u_n, \qquad (11)$$

где  $\rho_0$  — средняя плотность ЖК, образующего пленку, t — время, F — избыточная свободная энергия пленки, связанная с этими флуктуационными смещениями. Из уравнений (11) после применения непрерывного преобразования Фурье (3) и введения безразмерных переменных  $t' = [(K_0B_0)^{1/2}/(d\eta_3)]t$  и  $q' = q_{\perp}/q_0$ ,  $q_0^2 = [B_0/K_0d^2]^{1/2}$  получается система уравнений, которые можно записать в следующей компактной матричной форме:

$$(\rho_0 K_0/\eta_3^2) \frac{\partial^2 u_n}{\partial t'^2} = -q'^2 \frac{\partial u_n}{\partial t'} - M'_{nm} u_m, \qquad (12)$$

где  $M'_{nm}$  — элементы матрицы ленточного вида, аналогичной ранее введенной матрице  $M_{nm}$ . В рассматриваемом нами случае смектической-А пленки, закрепленной на поверхности твердой подложки, ее ненулевые коэффициенты определяются формулами (11)–(15) Как и в [31,32,35], решение  $u_n(q', t')$  системы уравнений (12) представляется в виде разложения

$$u_n(q',t') = \sum_{k=1}^N u_n^{(k)}(q',t')v_n^{(k)}(q')$$
(13)

по собственным векторам  $v_n^{(k)}(q')$  матрицы  $M'_{mn}(q')$ , причем временная зависимость k-й нормальной моды  $u_n^{(k)}(q',t')$  описывается уравнением

$$u_n^{(k)}(q',t') = u_{n+}^{(k)}(q') \exp\left[\beta_+^{(k)}(q')t'\right] + u_{n-}^{(k)}(q') \exp\left[\beta_-^{(k)}(q'),t'\right], \quad (14)$$

в котором показатели  $\beta_{\pm}^{(k)}(q')$  выражаются через времена релаксации  $\tau_{\pm}^{(k)}(q')$  и частоты  $\omega^{(k)}(q')$  с помощью уравнений (18)–(21) из [35]. Зная временные зависимости нормальных мод  $u_n^{(k)}(q', t')$ , можно рассчитать динамические корреляционные функции смещения слоев пленки, которые в представлении Фурье определяются как [31,32]

$$C_{m,n}(q',t') = \langle u_m(q',t')u_n(-q',0) \rangle.$$
(15)

Знание динамических корреляционных функций  $C_{m,n}(q',t')$  также дает возможность вычислить корреляцию  $\langle I(q,t)I(q,0)\rangle$  между интенсивностями рентгеновского излучения, рассеянного на пленке в различные моменты времени, а именно 0 и *t*. Величина  $\langle I(q,t)I(q,0)\rangle/I^2(q,0)$  выражается через корреляционные функции  $C_{m,n}(q',t')$  с помощью уравнений (27) и (28) из [35].

Численные расчеты динамических корреляционных функций  $C_{m,n}(q_{\perp}, t)$  и корреляций  $\langle I(q, t)I(q, 0)\rangle$  между интенсивностями рентгеновского излучения, рассеянного в разные моменты времени на смектической-А пленке, закрепленной на поверхности твердой подложки, проводились для 24-слойных пленок при тех же значениях модельных параметров, которые использовались ранее при расчетах профилей флуктуаций смещения смектических слоев и корреляций между ними. Для коэффициента вязкости межслоевого скольжения  $\eta_3$  использовалась величина  $\eta_3 = 0.4 \text{ g/(cm} \cdot \text{s})$ , типичная для смектических ЖК. Расчеты проводились для трех упомянутых выше соотношений между ориентирующими воздействиями ограничивающих поверхностей пленки на молекулы ЖК при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Сначала нами было исследовано влияние температуры пленки на поведение ее динамических корреляционных функций. В нашей предыдущей работе [35] показано,



**Рис. 5.** Временны́е зависимости динамической корреляционной функции  $C_{12,12}$ .  $W_{\rm N} = W_1$ ,  $q_{\perp} = 10^5$  cm<sup>-1</sup>.  $T = T_1 = 0.204(V_0/k_{\rm B})$  (1) и  $T_2 = 0.21035(V_0/k_{\rm B})$  (2).

что в случае СПСАП это влияние может быть обнаружено, если пленки достаточно толстые ( $N \ge 100$ ), а составляющая импульса отдачи в плоскости пленки достаточно велика ( $\geq 10^6 \, \mathrm{cm}^{-1}$ ) (см. рис. 3 и 4 в [35]). Однако в рассматриваемом здесь случае смектических-А пленок, закрепленных на поверхности твердой подложки, это влияние достаточно заметно и для пленок с меньшей толщиной и при существенно меньших значениях составляющей импульса отдачи. Этот факт может быть проиллюстрирован с помощью рис. 5, на котором изображены временные зависимости динамической корреляционной функции С<sub>12,12</sub>, рассчитанные для 24-слойной пленки при  $q_{\perp} = 10^5 \text{ cm}^{-1}, W_N = W_1$  и температурах T<sub>1</sub> (кривая 1) и T<sub>2</sub> (кривая 2). Видно, что при предельно высокой температуре Т<sub>2</sub> существования пленки абсолютная величина  $C_{12,12}$  в случае t = 0примерно в 2 раза больше, чем при более низкой температуре  $T_1$ , и спадает эта корреляционная функция со временем при  $T = T_2$  гораздо медленнее, чем при  $T = T_1$ . Аналогичное поведение демонстрируют и другие динамические корреляционные функции ( $C_{1,1}$ ,  $C_{1,12}$  и т.д.). В случае СПСАП при тех же значениях N и  $q_{\perp}$ эти динамические корреляционные функции совершенно нечувствительны к температуре пленки. Различное поведение смектических-А пленок, закрепленных на поверхности твердой подложки, и СПСАП объясняется тем, что в не очень толстых, свободно подвешенных пленках ( $N \le 100$ ) и при  $q_{\perp} \le 10^6 \, {\rm cm}^{-1}$  главную роль в динамике тепловых флуктуаций смещения слоев играет так называемая акустическая мода [31,32], которой соответствует такое движение пленки, при котором не меняются межслоевые расстояния и, следовательно, отсутствует какая-либо зависимость времени релаксации от профилей упругих модулей К и В. Однако в случае смектической-А пленки, закрепленной на поверхности твердой подложки, акустическая мода ее движения отсутствует [17] и при тепловых флуктуациях смещения ее слоев всегда меняется межслоевое расстояние. Следовательно, времена релаксации  $au_{+}^{(k)}(q')$ , определяющие временные зависимости динамических корреляционных функций, должны зависеть от профилей К и В, а следовательно, и от температуры также в случае не очень толстых пленок ( $N \le 100$ ) и при не столь больших значениях q<sub>⊥</sub>. Следует отметить, что для смектических-А пленок, закрепленных на поверхности твердой подложки, зависимость поведения этих корреляционных функций от температуры проявляется при еще меньших величинах составляющей импульса отдачи в плоскости пленки. Иллюстрацией этого может служить рис. 6, на котором изображены временные зависимости динамической корреляционной функции С<sub>1,1</sub> при  $q_{\perp} = 2 \cdot 10^4 \,\mathrm{cm}^{-1}$  для  $T = T_1$  (кривая 1) и  $T = T_2$ (кривая 2). При столь небольшой величине  $q_{\perp}$  обе зависимости демонстрируют осциллирующий характер, однако эти осцилляции заметно отличаются друг от друга.

Затем нами были рассчитаны корреляционные функции  $\langle I(q, t)I(q, 0) \rangle$  для 24-слойной смектической-А пленки, закрепленной на поверхности твердой подложки. Результаты расчетов для случая диффузного рассеяния когерентного рентгеновского излучения в окрестности главного брэгговского пика  $(q_z = 2\pi/d)$  при величине компоненты импульса отдачи  $q_{\perp}$  в плоскости пленки, равной  $10^5 \,\mathrm{cm}^{-1}$ , и при  $W_{\mathrm{N}} = W_1$  показаны на рис. 7. Кривая 1 соответствует температуре  $T_1$  более низкой, чем температура перехода Sm A-N в объеме ЖК, а кривая 2 — результат расчета при температуре T<sub>2</sub>, близкой к предельно высокой температуре существования пленки. Видно, что при нагревании пленки затухание корреляционной функции  $\langle I(q, t)I(q, 0)\rangle$  со временем t заметно замедляется. Лучше всего это замедление наблюдается при значениях  $t \sim 10^{-9}$  s. Следует также отметить, что в случае сильного ориентирующего воздействия границы раздела пленка-подложка на молекулы пленки ( $W_{\rm N}=5W_1$ ) результаты расчетов



**Рис. 6.** Аналогичные зависимости для  $C_{1,1}$  при  $q_{\perp} = 2 \cdot 10^4 \, \mathrm{cm}^{-1}$ .



Рис. 7. Временны́е зависимости корреляционной функции  $\langle I(q, t) I(q, 0) \rangle$ .  $W_{\rm N} = W_1$  (*I*, 2) и  $W_1/5$  (3–5),  $q_{\perp} = 10^5$  (*I*–3) и  $3 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup> (4, 5),  $T = 0.204(V_0/k_{\rm B})$  (1, 4),  $0.21035(V_0/k_{\rm B})$  (2) и  $0.2093(V_0/k_{\rm B})$  (3, 5).

мало отличаются от этих результатов. Однако, когда ориентирующее воздействие границы раздела слабее ориентирующего воздействия свободной поверхности пленки ( $W_{\rm N} = W_1/5$ ), затухание корреляционной функции  $\langle I(q,t)I(q,0)\rangle$  при предельно высокой температуре существования пленки Т2 замедляется еще сильнее (кривая 3 на рис. 7). Наконец, проведенные расчеты показывают, что влияние температуры на временную зависимость корреляционной функции  $\langle I(q, t)I(q, 0)\rangle$  для нашей пленки заметно даже при еще более низких значениях компоненты импульса отдачи в плоскости пленки  $(q_{\perp} = 3 \cdot 10^4 \, {\rm cm}^{-1})$ , когда эта зависимость имеет ярко выраженный осциллирующий характер (кривые 4 и 5 на рис. 7). В случае СПСАП при таких значениях  $q_{\perp}$ эта корреляционная функция совершенно не зависит от температуры пленки. Таким образом, по сравнению с СПСАП в смектических-А пленках, закрепленных на поверхности твердой подложки, динамика флуктуаций смещения слоев гораздо чувствительнее к изменениям ее внутренней структуры, вызванным изменением температуры, а ее экспериментальное исследование может быть эффективным инструментом изучения этой структуры.

#### Список литературы

- П. Де Жен. Физика жидких кристаллов. Мир, М. (1977). 400 с.
- [2] P. Pieranski, L. Beliard, J.P. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J.P. Fenerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, I. Kraus. Physica A 194, 1–4, 364 (1993).
- [3] C. Rosenblatt, R. Pindak, N.A. Clark, R.B. Meyer. Phys. Rev. Lett. 42, 18, 1220 (1979).
- [4] M. Veum, C.C. Huang, C.F. Chou, V. Surendranath. Phys. Rev. E 56, 2, 2298 (1997).

- [5] T. Stoebe, P. Mach, C.C. Huang. Phys. Rev. Lett. 73, 10, 1384 (1994).
- [6] E.I. Demikhov, V.K. Dolganov, K.P. Meletov. Phys. Rev. E 52, 2, R1285 (1995).
- [7] V.K. Dolganov, E.I. Demikhov, R. Fouret, C. Gors. Phys. Lett. A 220, 242 (1996).
- [8] P. Johnson, P. Mach, E.D. Wedell, F. Lintgen, M. Neubert, C.C. Huang. Phys. Rev. E 55, 4, 4386 (1997).
- [9] E.A.L. Mol, G.C.L. Wong, J.M. Petit, F. Rieutord, W.H. de Jeu. Physica B 248, 1–4, 191 (1998).
- [10] R.E. Geer, R. Shashidar, A.F. Thibodeaux, R.S. Duran. Phys. Rev. Lett. 71, 9, 1391 (1993).
- [11] R.E. Geer, R. Shashidar. Phys. Rev. E 51, 1, R8 (1995).
- [12] R.E. Geer, S.B. Qadri, R. Shashidar, A.F. Thibodeaux, R.S. Duran. Phys. Rev. E 52, *1*, 671 (1995).
- [13] G. Henn, M. Stamm, H. Roths, M. Rucker, J. Rabe. Physica B 221, 1–3, 174 (1996).
- [14] M.W.J. van der Wielen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, D.K.G. de Boer, A.J.G. Leenaers, R.P. Nieuwhof, A.T.M. Maccelis, E.J.R. Sudholter. Langmuir 13, 4762 (1992).
- [15] T. Salditt, C. Munster, J. Lu, M. Vogel, W. Fenzl, A. Souvorov. Phys. Rev. E 60, 6, 7285 (1999).
- [16] D.K.G. de Boer. Phys. Rev. E 59, 2, 1880 (1999).
- [17] V.P. Romanov, S.V. Ul'yanov. Phys. Rev. E 66, 061 701 (2002).
- [18] R. Holyst, D.J. Tweet. Phys. Rev. Lett. 65, 17, 2153 (1990).
- [19] R. Holyst. Phys. Rev. A 44, 6, 3692 (1991).
- [20] A. Poniewerski, R. Holyst. Phys. Rev. B 47, 15, 9840 (1993).
- [21] Л.В. Миранцев. ФТТ 41, 10, 1882 (1999).
- [22] Л.В. Миранцев. ФТТ 42, 8, 1511 (2000).
- [23] L.V. Mirantsev. Phys. Rev. E 62, 1, 647 (2000).
- [24] L.V. Mirantsev. Phys. Lett. A 205, 412 (1995).
- [25] L.V. Mirantsev. Liq. Cryst. 20, 4, 417 (1996).
- [26] L.V. Mirantsev. Phys. Rev. E 55, 4, 4816 (1997).
- [27] L.V. Mirantsev. Liq. Cryst. 27, 491 (2000).
- [28] В.К. Долганов, В.М. Жилин, К.П. Мелетов. ЖЭТФ 115, 5, 1833 (1999).
- [29] A.C. Price, L.B. Sorensen, S.D. Kevan, J. Toner, A. Poniewierski, R. Holyst. Phys. Rev. Lett. 82, 4, 755 (1999).
- [30] A. Fera, I.P. Dolbnya, G. Grubel, H.A. Muller, B.I. Ostrovskii, A.N. Shalaginov, W.H. de Jeu. Phys. Rev. Lett. 85, 11, 2316 (2000).
- [31] A. Poniewierski, R. Holyst, A.C. Price, L.B. Sorensen, S.D. Kevan, J. Toner. Phys. Rev. E 58, 2, 2027 (1998).
- [32] A. Poniewierski, R. Holyst, A.C. Price, L.B. Sorensen. Phys. Rev. E 59, 3, 3048 (1999).
- [33] A.N. Shalaginov, D.E. Sullivan. Phys. Rev. E 62, 1, 699 (2000).
- [34] V.P. Romanov, S.V. Ul'yanov. Phys. Rev. E 65, 2, 021706 (2002).
- [35] Л.В. Миранцев. Кристаллография 48, 4, 541 (2003).
- [36] W.L. McMillan. Phys. Rev. A 4, 3, 1238 (1971).