

УДК 537.62

© 1990

ТЕОРИЯ СЛАБОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК

В. В. Лебедев, А. Р. Муратов

В рамках теории слабой кристаллизации исследованы особенности кристаллизации тонких пленок. В простейшем случае фазовая диаграмма содержит изотропную, гексагональную (кристаллическую) и смектическую фазы. В двух последних рассмотрена роль локальных дефектов (дислокаций) в разрушении дальнего порядка. Оказывается, что в кристаллической фазе дислокации не разрушают этого порядка, а в смектической разрушают его на масштабе, экспоненциально большом по малому параметру теории. Поэтому в смектической фазе имеется широкая область масштабов, где имеет место анизотропный скейлинг.

В последнее время в физике конденсированных сред большое внимание уделяется свойствам тонких (с толщиной порядка молекулярной) пленок, которые по существу являются двумерными системами. Мы имеем в виду такие объекты, как лентгмюровские пленки, липидные мембраны, смектические пленки. С основными физическими свойствами лентгмюровских пленок можно ознакомиться по обзору [1]. Физике мембран посвящено значительное число работ, опубликованных в [2]. Свойства тонких смектических пленок исследовались в [3, 4].

При изменении физических условий (температуры, концентрации примесей и т. п.) пленка может испытывать различные фазовые превращения. Целью настоящей работы является рассмотрение физических свойств пленки вблизи точки ее кристаллизации. При этом мы будем считать, что соответствующий фазовый переход близок к непрерывному. Другими словами, этот переход можно описывать в духе теории фазовых переходов второго рода. Первый шаг в этом направлении был сделан еще Ландау [5]. Надежду на применимость такого подхода к пленкам дает тот факт, что в трехмерных слоистых системах — смектиках — наблюдаются разнообразные фазовые переходы, связанные с кристаллизацией и близкие к непрерывным.

При кристаллизации возникает коротковолновая модуляция плотности. Поэтому в качестве параметра порядка, соответствующего этому фазовому переходу, естественно выбрать величину

$$\varphi = \rho_s / \rho_l. \quad (1)$$

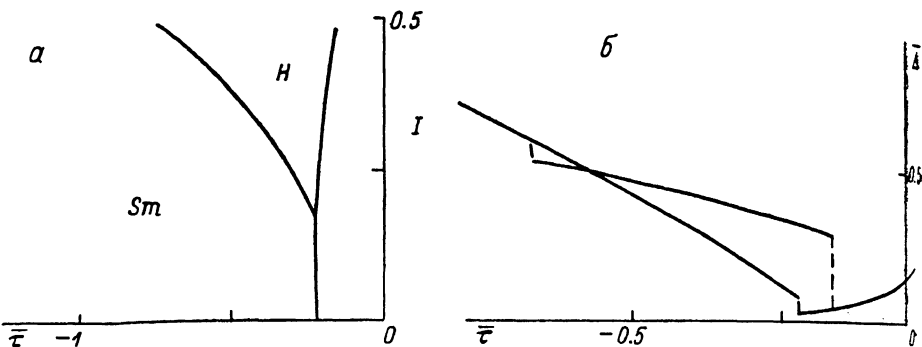
Здесь ρ_s — коротковолновая составляющая плотности, а ρ_l — ее длинноволновая составляющая. Другими словами, φ характеризует глубину коротковолновой модуляции плотности. Поэтому для корректности нашего рассмотрения необходимо, чтобы возникающая при кристаллизации величина $\langle \varphi \rangle$ была бы мала по сравнению с единицей. Мы будем именовать такой фазовый переход слабой кристаллизацией.

Вследствие предполагаемой малости φ слабую кристаллизацию можно исследовать при помощи разложения Ландау по этому параметру порядка. Главные члены этого разложения имеют следующий вид:

$$F = \int dx dy \left[\frac{1}{2} \epsilon \varphi^2 - \frac{1}{6} \mu \varphi^3 + \frac{1}{24} \lambda \varphi^4 + \frac{a}{8q_0^2} ((\nabla^2 + q_0^2) \varphi)^2 \right]. \quad (2)$$

Впервые разложение вида (2) для описания слабой кристаллизации использовал, по-видимому, Бразовский [6]. В дальнейшем оно использовалось целым рядом авторов, рассматривавших трехмерную кристаллизацию и голубую фазу холестериков [7]. Напомним, что мы имеем в виду двумерную ситуацию.

Разложение (2) предполагает, что в окрестности фазового перехода смягчаются компоненты поля φ с волновыми векторами \mathbf{q} вблизи окрестности $|\mathbf{q}| = q_0$ в обратном пространстве. Кристаллизация (связанная с появлением среднего значения $\langle \varphi \rangle$) происходит при уменьшении параметра τ в (2). Однако из-за наличия в этом разложении кубического по φ члена этот фазовый переход близок к непрерывному только при достаточно малых μ . В этом смысле ситуация аналогична окрестности критической точки системы пар—жидкость. Поэтому имеет смысл рассмотреть фазовую диаграмму рассматриваемой пленки на плоскости (τ, μ) , считая эти величины достаточно малыми.



$$\bar{\tau} = \tau/\tau_0, \quad \bar{\mu} = \mu/\mu_0, \quad \bar{\Delta} = \Delta (\alpha/T^2 q_0^3 \lambda^2)^{1/3}.$$

Парный коррелятор поля φ в теории слабой кристаллизации имеет следующий вид:

$$\langle \varphi(\mathbf{q}) \varphi(-\mathbf{q}) \rangle = T / [\Delta + \alpha (q - q_0)^2]. \quad (3)$$

Это выражение справедливо при условии

$$\Delta / \alpha q_0^2 \ll 1. \quad (4)$$

По сути дела это неравенство является условием применимости теории слабой кристаллизации. Мы будем считать его выполненным.

В рамках теории среднего поля вблизи точки кристаллизации $\Delta \sim \mu^2/\lambda$. При $\mu \leq \mu_0$, где

$$\mu_0 \sim (T^2 q_0^3 \lambda^4 / \alpha)^{1/3}, \quad (5)$$

становятся существенными флуктуационные эффекты. В соответствии с анализом [6] в теории слабой кристаллизации существен только однопетлевой вклад в Δ . Флуктуации φ при этом оказываются настолько сильными, что превращают фазовый переход в переход первого рода даже при $\mu = 0$. Для величины Δ во флуктуационной области имеет место оценка $\Delta \sim \tau_0$, где

$$\tau_0 \sim (T^2 q_0^3 \lambda^2 / \alpha)^{1/3}. \quad (6)$$

При $\lambda = \text{const}$ анализ, аналогичный анализу [6], приводит к выводу, что фазовая диаграмма исследуемой двумерной системы имеет вид (см. рисунок, а): *I* — изотропная (жидкая) фаза, *H* — гексагональная кристаллическая фаза, *Sm* — смектическая фаза (т. е. фаза с одномерной модуляцией плотности). Все фазовые переходы на этой диаграмме являются фазовыми переходами первого рода. Координаты точки пересечения $(-\tau_0, \mu_0)$ линий равновесия определяются оценками (5), (6). Типичный

вид зависимости Δ от τ (при постоянном μ) приведен на рисунке, б, величина Δ терпит разрывы в точках фазовых переходов.

Вообще говоря, вершина λ в разложении (2) является функцией угла между волновыми векторами компонент поля φ . Наличие такой зависимости не меняет качественно предсказаний теории, однако может привести к модификации фазовой диаграммы системы по сравнению со случаем $\lambda = \text{const}$. Анализ, аналогичный проведенному в работе [8] (где рассматривалась слабая кристаллизация трехмерных смектиков), приводит к результатам, которые можно резюмировать следующим образом.

Новые по сравнению с приведенными на рисунке, а фазы могут появляться на диаграмме, если вершина λ как функция угла между волновыми векторами имеет минимумы для ненулевых углов. Фазовая диаграмма при этом состоит, как и на рисунке, а, из трех секторов. В правом и центральном секторах по-прежнему фигурируют изотропная и гексагональная фазы, в левом секторе вместо смектической может возникать ромбическая или квазикристаллическая фаза, между этой фазой и гексагональной может вклиниваться квазикристалл. Кроме того, в области сильно развитых флуктуаций $\tau \leq \tau_0$, $\mu \leq \mu_0$ может оставаться абсолютно стабильной смектическая фаза. Все фазовые переходы на такой диаграмме являются слабыми переходами первого рода.

Как известно, в двумерных системах большую роль играют тепловые флуктуации, связанные с возникновением точечных дефектов. По-видимому, эти флуктуации разрушают дальний трансляционный порядок в двумерной смектической фазе. Оценим масштаб, на котором происходит разрушение этого порядка в теории слабой кристаллизации. Для этого необходимо привлечь теорию упругости смектических слоев.

Смектической фазе соответствует модуляция плотности (1), которую можно представить в следующем виде:

$$\langle \varphi \rangle = a \cos [q_0(x - u)]. \quad (7)$$

Здесь a — константа, для которой справедлива оценка $a \sim (\Delta/\lambda)^{1/2}$. При $u=0$ решение вида (7) описывает систему эквидистантных смектических слоев, параллельных оси y . Величина u имеет смысл смещения смектических слоев вдоль оси x . Подставляя (7) в (2) и разлагая до второго порядка по u , мы приходим к следующей упругой энергии:

$$F_{Sm} = \int dx dy \left[\frac{1}{2} B (\nabla_x u)^2 + \frac{1}{2} K (\nabla^2 u)^2 \right]. \quad (8)$$

Здесь

$$B = aa^2 q_0^2 / 2 \sim a \Delta q_0^2 / \lambda, \quad K = aa^2 / 8 \sim a \Delta / \lambda \quad (9)$$

имеют смысл стандартных смектических модулей упругости [9].

Приведенный выше вывод был сделан в рамках теории среднего поля. Однако в теории слабой кристаллизации этот вывод сохраняет свою силу и с учетом флуктуационных эффектов.

Теперь мы можем оценить энергию дислокации. Для этого необходимо найти деформацию смектических слоев при наличии дислокации. Уравнение для смещения u получается, как условие экстремума энергии (8). Считая, что дислокация расположена в начале координат, находим

$$\left(\nabla_x^2 - \frac{K}{B} \nabla_y^4 \right) u = \frac{2\pi}{q_0} \delta'(x) \theta(y). \quad (10)$$

Член в правой части (10) учитывает, что при обходе вокруг дислокации u в соответствии с (7) меняется на $2\pi/q_0$. Подставляя решение уравнения (10) в (8), находим следующую оценку:

$$F_d \sim B^{3/4} K^{1/4} / q_0^2 r_c^{1/2}. \quad (11)$$

Здесь r_c — радиус кора дислокации, для которого имеет место оценка $r_c \sim (a/\Delta)^{1/2}$.

В качестве оценки снизу для величины Δ можно использовать значение (6), так как вдали от перехода и в области применимости теории среднего поля Δ заведомо превосходит τ_0 . Используя также оценки (9) для B и K , находим

$$F_d/T \geq (\alpha q_0^2/\Delta)^{1/4}. \quad (12)$$

Правая часть (12) является в силу (4) большой величиной в рамках теории слабой кристаллизации. Поэтому смектический трансляционный порядок размывается на масштабе

$$L \sim r_c \exp(F_d/T) \gg r_c, \quad (13)$$

т. е. существует большая промежуточная область масштабов, где смектический порядок существует. В этой области масштабов имеет место анизотропный скейлинг, рассматривавшийся в работе [10].

На масштабах, больших L , трансляционный порядок в смектической фазе отсутствует, т. е. эта фаза является по существу изотропной (жидкой). Таким образом, фазовый переход $I-Sm$ на диаграмме (см. рисунок, а) является переходом между двумя жидкими фазами. При достаточных больших L при уменьшении τ должна наблюдаться сначала кристаллизация, а затем плавление.

Оценим теперь энергию дислокации в кристаллической гексагональной фазе. Для модулей упругости этой фазы имеет место такая же оценка, как и для модуля B в (9). Это означает, что отношение энергии дислокации к температуре с точностью до логарифма определяется оценкой

$$B/T \geq (\alpha q_0^2/\Delta)^{1/2}. \quad (14)$$

В силу неравенства (4) это отношение в рамках теории слабой кристаллизации является большим. Другими словами, механизм разрушения дальнего порядка, рассмотренный в работах Березинского [11] и Костерлица и Таулесса [12, 13], в данном случае не эффективен, дальний трансляционный порядок в этой фазе не разрушается флуктуациями.

Аналогичный вывод можно сделать в рамках теории слабой кристаллизации и для других кристаллических фаз, которые могут появиться на фазовой диаграмме вследствие нетривиальной угловой зависимости вершины λ . Роль флуктуаций в квазикристаллических фазах требует дополнительного исследования.

Таким образом, теория слабой кристаллизации позволяет предсказать топологию фазовой диаграмме тонкой пленки и охарактеризовать фазы, возникающие на этой диаграмме.

Список литературы

- [1] Блинов Л. М. // УФН. 1988. Т. 155. № 3. С. 443—480.
- [2] Springer proc. in physics. 1987. V. 21. 362 p.
- [3] Pindak R., Moncton D. E., Davey S. C., Goodby J. W. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. N 17. P. 1135—1138.
- [4] Pindak R., Young C. Y., Meyer R. B., Clark N. A. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 11. P. 1193—1196.
- [5] Ландау Л. Д. // ЖЭТФ. 1946. Т. 7. № 5. С. 627—632.
- [6] Бразовский С. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 1. С. 175—185.
- [7] Беляков В. А., Дмитриенко В. Е. // УФН. 1985. Т. 146. № 3. С. 369—415.
- [8] Кац Е. И., Лебедев В. В., Муратов А. Р. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1338—1343.
- [9] Де Жен. Физика жидких кристаллов. М.: Мир. 1977. 400 с.
- [10] Кац Е. И., Лебедев В. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 5. С. 134—149.
- [11] Березинский В. Л. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 3 (9). С. 1144—1156.
- [12] Kosterlitz J. M., Thouless D. J. // J. Phys. C. 1973. V. 6. N 7. P. 1181—1203.
- [13] Kosterlitz J. M. // J. Phys. C. 1974. V. 7. N 6. P. 1046—1060.