

## КОЛЕБАНИЯ МОНОСЛОЯ БЛОДЖЕТ – ЛЭНГМЮРА

Р.Д. Джамалов, А.М. Игнатов

*Рассмотрены собственные связанные упруго-электростатические колебания мономолекулярных структур, полученных методом Блоджет – Лэнгмюра.*

Пленка Блоджет – Лэнгмюра (БЛ) представляет собой моно- или мультислой амфифильных молекул, перенесенных с поверхности жидкости на твердую подложку. Эти пленки обладают рядом уникальных свойств и поэтому интенсивно исследуются [1]. В работе [2] экспериментально изучались акустические колебания в пленках БЛ, состоящих из большого (порядка сотни) числа слоев, в предположении, что собственные колебания имеют структуру типа волн Релея или Лява. Это подразумевает описание пленок БЛ как трехмерной сплошной среды, что нарушается по мере уменьшения числа слоев. В настоящей работе рассмотрена динамика пленки, состоящей из одного молекулярного слоя. Использована модель, в которой монопленка БЛ представляет собой слой диполей с фиксированной длиной  $l$  и дипольным моментом  $d$ , нанесенный на твердую идеально жесткую подложку. Нижние концы диполей закреплены на подложке за счет сил адгезии, а верхние могут совершать малые колебания. На диполь могут действовать силы со стороны подложки и остальных диполей, причем эти силы могут быть как короткодействующими, так и дальнодействующими. Систему диполей описываем с помощью единичного вектора  $\mathbf{n}(\vec{\rho}, t)$ , зависящего от координат в плоскости подложки  $\vec{\rho}(x, y)$  и времени. Ось  $z$  – нормаль к поверхности подложки.

Динамику пленки БЛ описываем при помощи вариационного принципа

$$(\delta/\delta n_i) \int dt (T - W) = 0 \quad (1)$$

с дополнительным условием  $n^2 = 1$ , где

$$T = (1/2) I \sigma_0 \int d\vec{\rho} (\partial \mathbf{n} / \partial t)^2 \quad (2)$$

– полная кинетическая энергия,  $I$  – момент инерции диполя,  $\sigma_0$  – поверхностная плотность. Потенциальную энергию в (1) разделяем на две части  $W = W_1 + W_2$ , которые соответствуют дальнодействующим и короткодействующим силам. В длинноволновом пределе, когда характерный масштаб возмущения в плоскости пленки велик по сравнению с ее толщиной, первый член можно записать в виде разложения по степеням производных

$$W = \int d\vec{\rho} \left\{ f_0(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \lambda_1 (\vec{\nabla} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} \lambda_2 (\mathbf{n} [\vec{\nabla} \times \mathbf{n}])^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \lambda_3 [\mathbf{n} \times [\vec{\nabla} \times \mathbf{n}]]^2 + \frac{1}{2} \lambda_4 [\vec{\nabla} \times \mathbf{n}]_z^2 + \frac{1}{2} \lambda_5 (\vec{\nabla} n_z)^2 \right\}, \quad (3)$$

где предполагается, что пленка изотропна и однородна в плоскости  $(x, y)$ . Первый член в (3), соответствующий однородной энергии сцепления, обуславливает равновесную конфигурацию пленки. Рассмотрим два случая. Если  $f_0(\mathbf{n}) = -a n_z$ , то в равновесии все диполи перпендикулярны подложке, а если  $f_0(\mathbf{n}) = (1/2) \beta n_1^2 (n_1^2 - 2 \sin^2 \vartheta)$ , то в равновесии все диполи отклонены от нормали на угол  $\vartheta$ , причем их проекции на плоскость  $(x, y)$  направлены вдоль произвольного и постоянного единичного вектора  $\mathbf{m}_0$ . Члены с производными в (3) аналогичны свободной энергии Франка нематических жидких кристаллов [3, 4], появление последних двух членов обусловлено наличием выделенной оси  $z$ .

Дальнодействующие силы между диполями обусловлены их электростатическим взаимодействием. Соответствующая энергия имеет вид:  $W_2 = (1/2) \int d\vec{\rho} dz \Phi(\vec{\rho}, z) q(\vec{\rho}, z)$ , где предполагается, что заряд локализован на внешней и внутренней стороне пленки:

$$q(\vec{\rho}, z) = e\sigma_0 [\delta(z-0) - \int d\vec{\rho}' \delta(\vec{\rho} - \vec{\rho}' - \ln_{\perp}(\vec{\rho}')) \delta(z - \ln_z(\vec{\rho}'))].$$

Это выражение можно тождественно переписать в виде  $q(\vec{\rho}, z) = e\sigma_0 [\delta(z) - S(\vec{\rho})\delta(z - z_0(\vec{\rho}))]$ , где  $z_0(\vec{\rho}) = \ln_z(\vec{\rho}')$ ,  $S^{-1}(\vec{\rho}) = \det [\delta_{ij} + i\partial n_{\perp i}(\vec{\rho}')/\partial \rho_j']$ , причем  $\vec{\rho}(x, y) = \vec{\rho}' + \ln_{\perp}(\vec{\rho}')$ . Эта замена переменных означает переход от лагранжевых к эйлеровым координатам. Поскольку наклон молекул зависит от координат, неоднородной оказывается толщина пленки  $z_0(\vec{\rho})$  и изменяется поверхностная плотность заряда на верхней границе  $S(\vec{\rho})$ .

Для вычисления потенциала  $\Phi(\vec{\rho}, z)$  в  $W_2$  необходимо решить уравнение Пуассона  $\vec{\nabla} \epsilon(z) \vec{\nabla} \Phi = -4\pi e q(\vec{\rho}, z)$ , где  $\epsilon(z) = 1$  ( $z > 0$ ),  $\epsilon(z) = \epsilon_0$  ( $z < 0$ ),  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость подложки. Достаточно ограничиться линейными членами разложения потенциала по степеням отклонения от равновесия:  $S(\vec{\rho}) = 1 + \delta S(\vec{\rho})$ ,  $z_0(\vec{\rho}) = z_0 + \delta z_0(\vec{\rho})$ . Подобные задачи решают при исследовании течений несжимаемой жидкости, и для этого развиты математические методы [5]. Используя разложение по степеням малого параметра  $i\partial/\partial\rho \ll 1$ , в первом приближении получаем:

$$W_2 = 2\pi e^2 \sigma_0^2 \int dk (1 + \epsilon_0)^{-1} [|\delta S(k)|^2/|k| + \epsilon_0 \delta S(k) \delta z_0(-k)], \quad (4)$$

где  $\delta S(k)$  и  $\delta z_0(k)$  — образы Фурье функций  $\delta S(\vec{\rho})$  и  $\delta z_0(\vec{\rho})$ .

Пусть  $n_{\perp}(\vec{\rho}) = m_0 \sin \vartheta + m(\vec{\rho})$ , где  $m(\vec{\rho})$  — малый вектор, лежащий в плоскости  $(x, y)$ . Тогда  $n_z(\vec{\rho}) = \cos \vartheta - (m_0 m) \operatorname{tg} \vartheta$ ;  $\delta z_0(\vec{\rho}) = -l(m_0 m) \operatorname{tg} \vartheta$ ;  $\delta S = -l(\vec{\nabla} m)$  и электростатическая энергия принимает вид:

$$W_2 = 2\pi d^2 \sigma_0^2 \int dk (1 + \epsilon_0)^{-1} [|\mathbf{k}m(k)|^2/|k| + i\epsilon_0 (\mathbf{k}m(k)) (m_0 m(k)) \operatorname{tg} \vartheta], \quad (5)$$

где  $d = e l$  — дипольный момент молекулы.

В выражениях (4), (5) опущены квадратичные члены, не содержащие производных  $m(\vec{\rho})$  по  $\vec{\rho}$ . Эти члены приводят к перенормировке феноменологических коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , за которыми оставляем прежние обозначения.

Выражая кинетическую (2) и упругую (3) энергии через  $m(k)$ , используя (1) и полагая  $m(k) \propto \exp X$  ( $X = i\omega t$ ), получаем линеаризованные уравнения движения

$$\begin{aligned} \omega^2 m_1 = \omega_0^2 m_1 + (\Omega_0^2 + V_1^2 k^2) m_{0i} (m_0 m) + k_i (km) (V_2^2 + g/|k|) - V_3^2 [k_i^2 z]_i [km]_z + \\ + i\epsilon_0 g [m_{0i} (km) - k_i (m_0 m)] \operatorname{tg} \vartheta, \end{aligned}$$

где  $\Omega_0^2 = 2\sin^2 \vartheta \beta / l\sigma_0$ ;  $V_1^2 = \operatorname{tg}^2 \vartheta \lambda_5 / l\sigma_0$ ;  $V_2^2 = \lambda_1 / l\sigma_0$ ;  $g = 4\pi d^2 \sigma_0 / l(1 + \epsilon_0)$  и если  $\vartheta = 0$ , то  $\omega^2 = a/l\sigma_0$ ,  $V_3^2 = \lambda_4 / l\sigma_0$ , а если  $\vartheta \neq 0$ , то  $\omega_0^2 = 0$ ,  $V_3^2 = (\lambda_4 + \lambda_2 \cos^2 \vartheta) / l\sigma_0$ . Условие равенства нулю детерминанта системы (6) определяет спектр собственных колебаний пленки БЛ.

При  $\vartheta = 0$  волны распадаются на продольные и поперечные. Для продольных волн ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{m}$ ) имеем:

$$\omega^2 = \omega_0^2 + k^2 V_2^2 + g|k|, \quad (7)$$

а для поперечных ( $\mathbf{k} \perp \mathbf{m}$ ):  $\omega^2 = \omega_0^2 + k^2 V_3^2$ , причем в последнем случае электрическое поле волны отсутствует.

При наклонном равновесном положении молекул  $\vartheta \neq 0$  спектр колебаний оказывается более сложным, поэтому выпишем зависимость  $\omega(k)$  в двух частных случаях. Если волна распространяется в направлении  $m_0$ , то для продольных  $\mathbf{m} \parallel m_0 \parallel \mathbf{k}$  и, соответственно, для поперечных  $\mathbf{m} \perp m_0 \parallel \mathbf{k}$  волн:

$$\omega^2 = \Omega_0^2 + (V_1^2 + V_2^2)k^2 + g|k|, \quad \omega^2 = k^2 V_3^2. \quad (8)$$

При поперечном  $k \perp m_0$  распространении волны уже не распадаются на чисто продольные и чисто поперечные, спектр при этом имеет вид:

$$\omega^2 = \frac{1}{2} (\Omega_0^2 + V^{(+)^2} k^2 + g|k| \pm [\Omega_0^2 + V^{(-)^2} k^2 - g^{(+)} |k|]^{1/2} [\Omega_0^2 + V^{(-)^2} k^2 - g^{(-)} |k|]^{1/2}), \quad (9)$$

где  $V^{(\pm)^2} = V_1^2 + V_3^2 \pm V_2^2$ ;  $g^{\pm} = g(1 \pm 2\epsilon_0 \text{tg } \vartheta)$ .

Отметим, что даже при положительных модулях  $\lambda_i$  в (3), частоты (9) могут стать комплексными, что происходит при отличном от нуля волновом векторе  $k_0 \sim g/V_1^2$ . Эта неустойчивость, соответствующая переходу в состояние с волной зарядовой плотности, возникает из-за электростатического взаимодействия диполей; при  $g = 0$  частоты (9) действительны.

Рассмотренные колебания монопленок можно возбудить, пропуская по подложке электрический ток. Поскольку электрическое поле, необходимое для поддержания тока в объеме подложки, параллельно ее поверхности и значительно меньше собственного поля пленки БЛ, то можно пренебречь его влиянием на равновесную структуру пленки. Динамика носителей заряда в подложке описывается уравнением  $\partial N / \partial t + (e/m\nu)\vec{v}(\text{NE}) = 0$ , где  $\nu$  — эффективная частота столкновений,  $N$  — плотность свободных носителей, а электрическое поле  $E$  состоит из внешнего  $E_0 \parallel \vec{\rho}(x, y)$  и поля, создаваемого носителями подложки и диполями пленки. Сила, действующая на молекулы пленки со стороны носителей тока, получается варьированием энергии  $W_0 = \int d\vec{\rho} dz q(\vec{\rho}, z) \Phi_0(\vec{\rho}, z)$ , где  $\Delta \Phi_0 = -4\pi e(N - N_0)$ , а  $N_0$  — равновесная плотность носителей. Решая в линейном приближении уравнение для  $N$ , вновь приходим к системе (6), в которой диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_0$  следует заменить на  $\epsilon(\omega, k) = \epsilon_0 + i\omega_p^2 / \nu(\omega - kV_0)$ , где  $V_0 \parallel \vec{\rho}(x, y)$  — скорость дрейфа носителей,  $\omega_p$  — плазменная частота.

При взаимодействии со свободными носителями возбуждаются волны с фазовой скоростью близкой к  $V_0$ . Например, для продольных волн со спектром (9) инкремент неустойчивости равен:  $\gamma = -(\nu g |k| / 2\omega_p^2) (1 - V_0/V_S)$ . Здесь  $g' = 4\pi d^2 \sigma_0 / l$ , а  $V_S = (\omega_0^2 / k^2 + V_2^2)^{1/2}$  определяется из (9). Наряду с поверхностными волнами будут возбуждаться также колебания полного тока.

Приведем численные оценки. Типичная амфифильная молекула имеет параметры:  $m \sim 5 \cdot 10^{-22}$  г,  $l \sim 5 \cdot 10^{-7}$  см,  $d \sim 6 \cdot 10^{-18}$  ед. СГС,  $\sigma_0 \sim 2 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  /л. Для энергии сцепления примем характерную для жидких кристаллов величину  $a \sim \beta \sim 10^{-5} - 1$  эрг/см $^2$  /6/. Модули  $\lambda_i$ , входящие в (3), оцениваем как  $\lambda_1 \sim 1/k_i \sim 10^{-12}$  эрг, где  $k_i$  — модули Франка объемного жидкого кристалла. Таким образом:  $\omega_0 \sim \Omega_0 \sim 10^7 \div 10^{10}$  с $^{-1}$ ,  $g \sim 10^{11}$  см/с $^2$ ,  $V_1 \sim 10^4$  см/с. Величина  $k_0$ , при которой упругие и электростатические дисперсионные члены в (9) — (11) одного порядка составляет  $\sim 10^3$  см $^{-1}$ . Размер структуры, возникающей при потере устойчивости волны (11), равен  $10^{-3}$  см.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов Л. М. УФН, 155, 443 (1988).
2. Z a n o n i R. et al. Phys. Rev. Lett., 57, 2838 (1986).
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов, М., Мир, 1977.
4. Кац Е. И., Лебедев В. В. Динамика жидких кристаллов. М., Наука, 1988.
5. Лаврентьев Ш. А., Шабат Б. В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М., Наука, 1977.
6. Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А. УФН, 152, 449 (1987).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 15 февраля 1989 г.