

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СВЕРХТОНКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ

В. К. Долганов, В. М. Жилин, К. П. Мелетов*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 30 ноября 1998 г.

Исследовано поверхностное молекулярное упорядочение в сверхтонких молекулярных пленках. Измерены оптические спектры пропускания молекулярных пленок толщиной от 2 до 13 смектических слоев (6.7–43 нм) в области электронных полос поглощения в смектической А-фазе цианобифенила ЦБ9. Определена толщинная и температурная зависимость диэлектрической проницаемости. Обнаружено, что ориентационная упорядоченность молекул зависит от толщины пленки. Глубина проникновения поверхностного ориентационного молекулярного упорядочения не превышает двух смектических слоев (< 7 нм).

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы изучению поверхностных молекулярных слоев уделяется значительное внимание как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. Различие взаимодействия молекул с окружением на поверхности и в объеме может приводить к изменению структуры слоя, изменению коллективной и молекулярной динамики, сдвигу температур фазовых переходов, образованию на поверхности новых фаз. В зависимости от относительной величины различных типов межатомного и межмолекулярного взаимодействий поверхностные слои могут плавиться при более высокой или низкой температурах по сравнению с объемом образца. Так например, исследования структур SmA и SmO [1, 2] показали, что охлаждение изотропной фазы приводит к образованию на поверхности слоевого смектического порядка при температуре на несколько градусов выше фазового перехода в объеме. Дальнейшее охлаждение приводит к заполнению образца смектической фазой путем послойных фазовых переходов.

В органических материалах удобным объектом для исследования приповерхностных и размерных эффектов являются свободно подвешенные молекулярные пленки [3, 4]. Две плоские поверхности этих пленок граничат с воздухом, а сами пленки можно приготовить с различным (строго определенным) количеством молекулярных слоев. Непосредственно после приготовления пленка может содержать дефекты (дислокации, неоднородность толщины и т. д.). Однако благодаря сравнительно высокой подвижности молекул качество поверхности и самой пленки удается существенно улучшить при выдержке ее в течение нескольких часов вблизи температуры перехода в изотропную или нематическую фазу. Таким путем удастся получить однородные

*E-mail: dolganov@issp.ac.ru

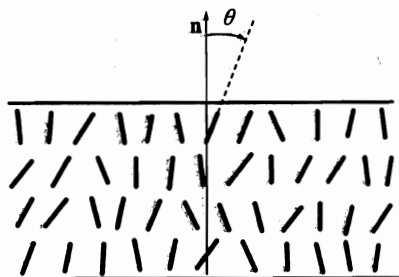


Рис. 1. Пленка смектика А. «Директор» n перпендикулярен поверхности; θ — углы разориентаций длинных осей молекул относительно «директора»

по толщине пленки (площадью $\sim 1 \text{ см}^2$), содержащие определенное количество смектических слоев. Поверхность такой пленки представляет из себя единую (без разрывов) смектическую плоскость. Это выгодно отличает поверхность свободно подвешенной органической пленки от неорганических структур, в которых, как правило, трудно приготовить совершенную поверхность достаточно большого размера. Поэтому молекулярные пленки, помимо собственного интереса, могут служить также модельными объектами при исследовании поверхности, двумерных структур, фазовых переходов в образцах конечных размеров. Было показано, что в молекулярных пленках фазовые переходы с изменением структуры приповерхностных смектических слоев [5–9] и переходы в кристаллическую фазу [4, 10, 11] происходят при температурах на $10\text{--}30^\circ\text{C}$ выше переходов в объеме образца. Плавятся тонкие молекулярные пленки также при более высокой температуре по сравнению с объемными образцами [12].

Теоретические расчеты показали [13–20], что влияние поверхности на трансляционное и ориентационное молекулярное упорядочение следует учитывать при описании структуры и динамики тонких пленок. Вместе с тем до настоящего времени не было прямых экспериментальных наблюдений различия ориентационного порядка молекул на поверхности и в объеме и, как следствие этого, зависимости ориентационного упорядочения от толщины пленки. В настоящей работе такие исследования проведены с использованием оптических методов. Измерены спектры оптического пропускания в области электронных полос поглощения для пленок различной толщины. Исследовалась смектическая А-структура (рис. 1), в которой «директор» n (направление преимущественной ориентации длинных осей молекул) перпендикулярен плоскости слоев и поверхности пленки. Измерения проведены в ультрафиолетовой области спектра, где находятся интенсивные полосы поглощения молекул, образующих жидкокристаллические структуры. Это позволило наблюдать электронное поглощение в сверхтонких образцах (толщиной вплоть до $\sim 7 \text{ нм}$) и из экспериментальных спектров определить мнимую часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ для пленок различной толщины. Интегральная по электронному переходу величина

$$E = \int \epsilon_2(\omega) d\omega$$

пропорциональна квадрату проекции дипольного момента электронного перехода на направление поляризации света. Диэлектрическая проницаемость вдоль главных направлений (параллельно и перпендикулярно «директору») зависит от ориентационного порядка, что позволяет по относительной величине диэлектрической проницаемости характеризовать ориентационную упорядоченность структуры.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБРАБОТКА

Измерения спектров пропускания проведены на пленках 4-циано-4-*n*-алкилбифенила ЦБ9 (9 — число углеродных атомов в цепи). Вещество образует смектическую А-фазу с температурами фазовых переходов в объемном образце смектик А — нематик — изотропная жидкость соответственно 48°C и 49.5°C. Пленки располагались в 5-миллиметровом отверстии тонкой металлической пластины. При приготовлении тонких пленок с требуемым числом молекулярных слоев использовался эффект послыного утончения при нагреве толстой пленки выше температуры объемного фазового перехода в изотропную жидкость [12, 21, 22]. Спектры пропускания измерены при поляризации света перпендикулярной «директору». Приводимые в работе спектры $T(\omega) = I(\omega)/I_0(\omega)$ представляют собой спектры прошедшего через пленку света $I(\omega)$, нормированные на спектр лампы $I_0(\omega)$. Для учета отражения света от кварцевых окон камеры термостатирования спектр $I_0(\omega)$ измерялся без пленки в той же геометрии, что и $I(\omega)$. Для определения толщины пленки (числа смектических слоев) измерялось оптическое отражение в области прозрачности. Спектральная зависимость отражения при нормальном падении и отражении «назад» имеет вид [23]

$$\frac{I_r(\omega)}{I_0(\omega)} = \frac{(n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi n N d \omega)}{4n^2 + (n^2 - 1)^2 \sin^2(2\pi n N d \omega)}, \quad (1)$$

где N — число смектических слоев в пленке, d — межплоскостное расстояние (≈ 3.3 нм в смектической А-фазе ЦБ9), n — показатель преломления, $\omega = 1/\lambda$. В тонких пленках ($N \leq 6$) интенсивность отражения пропорциональна квадрату толщины пленки:

$$I_r(\omega)/I_0(\omega) \approx N^2 d^2 \pi^2 (n^2 - 1)^2 \omega^2. \quad (2)$$

В этом случае число смектических слоев определялось по относительным интенсивностям отражения для пленок различной толщины.

На рис. 2 представлены результаты измерений спектров пропускания пленок толщиной $N = 2, 3, 4, 5, 6, 8$ смектических слоев. Спектры состоят из двух электронных полос F_a ($\omega_a \approx 3.5 \cdot 10^4$ см⁻¹) и F_b ($\omega_b \approx 4.6 \cdot 10^4$ см⁻¹). В цианобифенилах дипольный момент электронного перехода низкочастотной полосы F_a параллелен длинной оси молекулы. В верхней части рис. 3 показан спектр пропускания пленки толщиной $N = 13$ слоев для двух температур 37.6°C и 47°C. В представленной на рис. 2 и 3 области частот интенсивность спектра определяется электронным поглощением и интерференционными эффектами при отражении света поверхностью пленки. Даже в области прозрачности спектр пропускания имеет существенную спектральную зависимость $T(\omega) = [1 - I_r(\omega)/I_0(\omega)]$ (см. выражение (1)). В области полос поглощения эта зависимость еще более сложная, так как коэффициент поглощения, показатель преломления и изменение фазы световой волны при прохождении через пленку зависят от ω . Интерференционные эффекты дают существенный вклад в интенсивность и частотную зависимость спектра. Так, отличие $T(\omega)$ от единицы в низкочастотной части спектров полностью связано с интерференцией. Из-за интерференционных эффектов интенсивность прошедшего через пленку света в области поглощения не подчиняется закону Ламберта—Бера, и анализ спектров следует проводить при совместном учете диссипации энергии в пленке и интерференции.

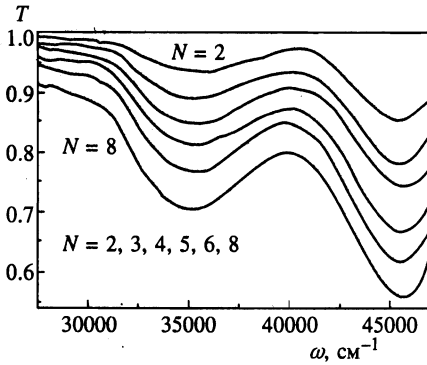


Рис. 2

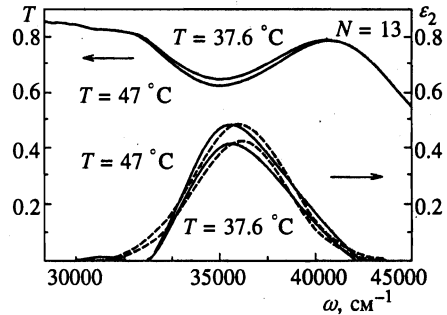


Рис. 3

Рис. 2. Спектры пропускания пленок толщиной $N = 2, 3, 4, 5, 6, 8$ смектических слоев при температуре $T = 47.7^\circ\text{C}$

Рис. 3. Спектры пропускания пленки толщиной $N = 13$ смектических слоев при температурах $T = 37.6^\circ\text{C}$ и 47°C (верхняя часть рисунка). В нижней части рисунка приведена мнимая часть диэлектрической проницаемости, полученная при гауссовой (штриховые кривые) и произвольной (сплошные кривые) формах спектральных зависимостей $\epsilon_2(\omega)$

Отклик пленки [21] на световую волну, а также спектр пропускания, описываются диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$, которая зависит от ориентационного упорядочения молекул в пленке. Несмотря на то что выражения, связывающие спектр пропускания поглощающей пленки с $\epsilon(\omega)$, были получены сравнительно давно и приводятся в классических монографиях (см., например, [24, 25]), анализ оптических спектров сверхтонких пленок с использованием этих выражений до настоящего времени не проводился ввиду отсутствия экспериментальных данных.

Для поглощающей среды коэффициент прохождения света через пленку $T(\omega)$ определяется выражением [24, 25]:

$$T(\omega) = \frac{16(n^2 + \kappa^2) \exp(-4\pi d\kappa\omega)}{[(n + 1)^2 + \kappa^2]^2 [1 - 2\rho \exp(-4\pi d\kappa\omega) \cos[2(\beta + 2\pi d n\omega)] + \rho^2 \exp(-8\pi d\kappa\omega)]}, \quad (3)$$

где

$$\rho = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (4)$$

— коэффициент отражения света от поверхности полубесконечной среды,

$$\beta = \arctg \frac{2\kappa}{n^2 - 1 + \kappa^2} \quad (5)$$

— фазовая задержка, связанная с наличием диссипации энергии в поглощающей пленке. Как известно, коэффициент поглощения $\kappa(\omega)$ и показатель преломления $n(\omega)$ выражаются через вещественную и мнимую части диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^{1/2}. \quad (7)$$

Описание полос электронных возбуждений дипольного характера часто проводят, беря диэлектрическую проницаемость в достаточно простом «классическом дисперсионном» виде:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{f/2\omega}{\omega - \omega_0 - i\gamma}, \quad (8)$$

где f — параметр, характеризующий силу осциллятора электронного перехода, ω_0 — резонансная частота, γ — константа затухания, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми другими электронными состояниями. Представление $\epsilon(\omega)$ в виде (8) существенно упрощает вычисления, поскольку и мнимая, и действительная части $\epsilon(\omega)$ задаются аналитическими выражениями, зависящими от одних и тех же параметров. Мы сделали попытку описать экспериментальные спектры пропускания (рис. 2, 3), используя диэлектрическую проницаемость для обоих переходов в виде (8). При вычислении спектров пропускания ϵ_0 , f , ω_0 , γ служили подгоночными параметрами. Однако нам не удалось получить удовлетворительного описания экспериментальных спектров. В области полос поглощения спектр пропускания убывает существенно более резко, чем лоренцевые кривые. Это связано с тем, что выражение (8) применимо, строго говоря, для изолированной полосы электронного возбуждения. Полосы собственного поглощения в конденсированном состоянии, как правило, являются суперпозицией большого числа вибронных переходов с участием внутримолекулярных колебаний. Отдельные вибронные переходы уширены из-за неупорядоченности структуры и температуры, образуя широкую бесструктурную полосу. Полосы поглощения F_a и F_b являются суперпозицией таких вибронных переходов. В этом случае диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ в виде (8) может быть использована для описания спектра при случайной близости бесструктурного контура, образованного суперпозицией вибронных переходов, к лоренцевой кривой. Поэтому были проведены расчеты спектра пропускания при более общем виде $\epsilon(\omega)$ для каждой из полос. В этом случае первоначально задавался вид только мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$, а $\epsilon_1(\omega)$ рассчитывалась на основе аналитических свойств функции $\epsilon(\omega)$. Мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости связаны дисперсионным соотношением (Крамерса—Кронига), что позволяет по заданной $\epsilon_2(\omega)$ определить $\epsilon_1(\omega)$ [24]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_0 + \frac{2}{\pi} \int \frac{x\epsilon_2(x)}{x^2 - \omega^2} dx. \quad (9)$$

Интеграл от полюсного выражения понимается в смысле его главного значения. Спектральная зависимость $\epsilon_1(\omega)$ рассчитывалась численным интегрированием (9) для двух переходов F_a и F_b . При задании $\epsilon_2(\omega)$ в виде гауссовых кривых было получено существенно лучшее согласие с экспериментом. С учетом проведенного анализа расчет оптических спектров пропускания пленок различной толщины, а также определение $\epsilon_2(\omega)$ из экспериментального спектра проводился в два этапа по следующей схеме.

На первом этапе $\epsilon_2(\omega)$ аппроксимировалась суммой двух гауссовых кривых:

$$\epsilon_2(\omega) = \sum H_i \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_i}{c_i} \right)^2 \right]. \tag{10}$$

Задавались начальные значения варьируемых (подгоночных) параметров $H_{a,b}, c_{a,b}, \omega_{a,b}$ и при помощи численного интегрирования рассчитывалась спектральная зависимость $\epsilon_1(\omega)$ по соотношению Крамерса—Кронига (9). Диэлектрическая проницаемость ϵ_0 служила еще одним подгоночным параметром. Полученные таким образом $\epsilon_2(\omega)$ и $\epsilon_1(\omega)$ использовались для расчета $n(\omega), \kappa(\omega)$ ((6), (7)) и спектра пропускания (9). Оптимальные значения параметров гауссовых кривых и ϵ_0 получены методом наименьших квадратов путем подгонки формы расчетных кривых (3) к экспериментальным спектрам (рис. 2, 3). Сопоставление экспериментальных спектров (точки) с расчетными (штриховые кривые) для пленок с $N = 3$ и $N = 8$ представлено на рис. 4. Общую интенсивность спектра пропускания, ее уменьшение при увеличении толщины пленки удается достаточно хорошо описать как в области поглощения, так и в области прозрачности пленки. Однако обращают на себя внимание различия в положении максимумов и в форме низкочастотной полосы F_a , которые не удается устранить при задании $\epsilon_2(\omega)$ гауссовой кривой.

На втором этапе расчетов спектральная зависимость $\epsilon_2(\omega)$ для полосы F_a не аппроксимировалась каким-либо аналитическим выражением. Чтобы иметь возможность работать с кривыми произвольного вида, мнимая часть диэлектрической проницаемости задавалась путем интерполяции сплайнами третьего порядка по набору дискретных значений $\epsilon_2(\omega_i)$ ($1 \leq i \leq 15$). Такого количества точек было достаточно для описания формы $\epsilon_2(\omega)$. Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ вычислялась из соотношения Крамерса—Кронига (9). На втором этапе расчетов ординаты $\epsilon_2(\omega_i)$ служили подгоночными параметрами. Далее подгонка $T(\omega)$ (выражение (3)) к экспериментальному спектру осуществлялась по той же схеме, что и на первом этапе расчетов. Полученные спектры представлены на рис. 4 сплошными линиями. Из рисунка следует, что таким способом удается получить в области F_a -полосы форму расчетного спектра, практически не отличающуюся от экспериментальной. На рис. 5 и 6 представлены зависимости $E = \int \epsilon_2(\omega) d\omega$ и $E_d = d \int \epsilon_2(\omega) d\omega$ от N . Рисунок 7 показывает температурный ход $E = \int \epsilon_2(\omega) d\omega$ для пленки толщиной 13 смектических слоев. На этом же рисунке для сравнения приведены результаты, полученные на первом этапе расчетов, когда $\epsilon_2(\omega_i)$ задавалась гауссовой кривой. На рис. 3 видно, что спектральная

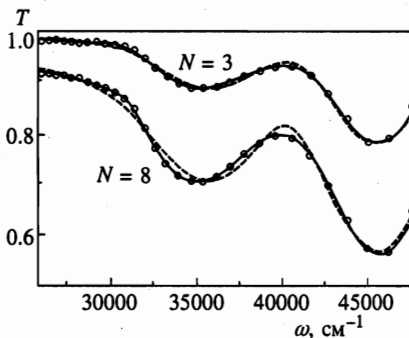


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных спектров (точки) с расчетными для пленок с $N = 3$ и $N = 8$ смектических слоев. Штриховые кривые — расчет при задании $\epsilon_2(\omega)$ гауссовой кривой. Сплошные линии — расчет при произвольной форме $\epsilon_2(\omega)$

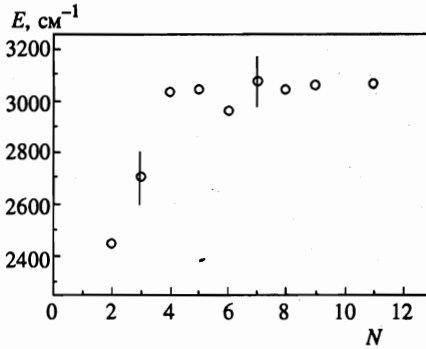


Рис. 5

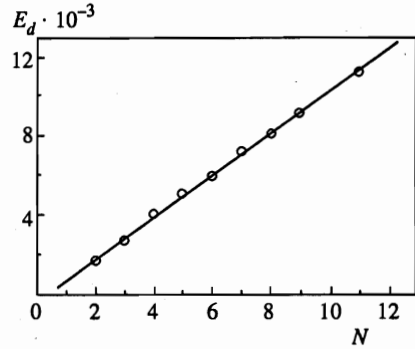


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности $E = \int \epsilon_2(\omega)d\omega$ от толщины пленки N

Рис. 6. Зависимость $E_d = d \int \epsilon_2(\omega)d\omega$ от толщины пленки N

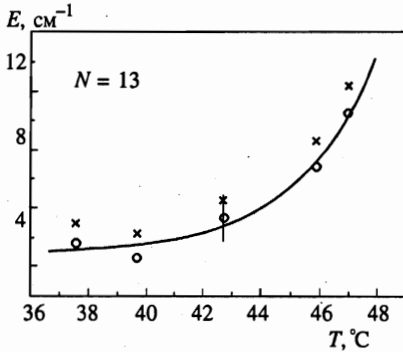


Рис. 7. Зависимость $E = \int \epsilon_2(\omega)d\omega$ от температуры для пленки с $N = 13$ смектических слоев (o), значения $E = \int \epsilon_2(\omega)d\omega$, полученные на первом этапе расчетов, когда $\epsilon_2(\omega)$ задавалась гауссовой кривой (x)

зависимость $\epsilon_2(\omega_i)$, полученная на втором этапе расчетов, заметно отличается от гауссовой. Однако интегральные интенсивности различаются незначительно (рис. 7) и имеют один и тот же температурный ход.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью поведения $E = \int \epsilon_2(\omega)d\omega$ в зависимости от толщины пленки является уменьшение величины E в сверхтонких пленках (с этим эффектом связано и то, что прямая, проведенная через E_d (рис. 6), не проходит через нуль). Как уже указывалось, $E = \int \epsilon_2(\omega)d\omega$ характеризует ориентационное упорядочение молекул. Так как дипольный момент оптического перехода для F_a -полосы параллелен длинной оси молекулы, меньшей величине E соответствует меньший средний угол $\bar{\theta}$ разориентации молекул относительно «директора» n (рис. 1) и, таким образом, большее ориентационное упорядочение. Понижение температуры приводит к уменьшению E (рис. 7, $N = 13$), т. е. к увеличению ориентационного порядка молекул в пленке. Температурное поведение ориентационного порядка в пленке аналогично изменению упорядочения

объемных образцов в смектической и нематической фазах [26, 27]. То, что при охлаждении происходит упорядочение молекул в пленке, качественно видно и непосредственно из сравнения спектров пропускания (рис. 3). Уменьшение интенсивности F_a полосы при охлаждении связано с увеличением ориентационного порядка.

Для характеристики ориентационного порядка молекул в объемных образцах используется величина $P_2 = (1/2)(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$, называемая степенью ориентационного упорядочения [26]. В нашем случае (дипольный момент электронного перехода параллелен длинной оси молекул) зависимость P_2 от E имеет простой вид:

$$P_2 = (1 - 3E/E^{\parallel}), \quad (11)$$

где $E^{\parallel} = \int \epsilon_2^{\parallel}(\omega) d\omega$, $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость вдоль направления «директора» \mathbf{n} в полностью упорядоченной структуре, т. е. при $P_2 = 1$. В толстых пленках P_2 должно соответствовать его объемной величине. При значении P_2 для пленок с $N \geq 8$ порядка 0.65 можно оценить относительное изменение ориентационного упорядочения P_2 в сверхтонких пленках ($N = 2, 3$) с учетом (11) и значения E для $N = 2, 3$ и $N \geq 8$. Полученная таким образом степень ориентационного упорядочения составляет величину $P_2 \approx 0.72$ ($N = 2$) и $P_2 \approx 0.69$ ($N = 3$). Резкая зависимость $E(N)$ при $N \leq 4$ (рис. 5) указывает на то, что влияние поверхности ограничивается тонким приповерхностным слоем порядка 1–2 смектических плоскостей.

Был предложен ряд моделей описания слоевого и ориентационного порядка молекул вблизи поверхности. Розенблат и Ронис [13, 14] впервые применили решетчатую модель для изучения влияния поверхности на структуру и фазовые переходы в пленках. При численных расчетах были использованы материальные параметры объемных образцов. Принципиально важный результат этих работ состоит в том, что параметр порядка вблизи поверхности отличается от его значения в объеме, а усредненный по толщине параметр ориентационного порядка в тонких пленках выше, чем в объеме. Поверхностное упорядочение часто интерпретируют в терминах смачивания различными фазами поверхности раздела сред [16–18]. Показано, что вблизи температуры объемного фазового перехода этот процесс может происходить путем непрерывного и послойного увеличения числа смектических слоев вблизи поверхности [17, 18]. В модели среднего поля (аналог теории Макмиллана [28] для объемных образцов) влияние поверхности учитывалось также введением эффективного ориентирующего поля, действующего на молекулы у поверхности

$$W_s(\theta) = -\frac{W_s}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1).$$

Абсолютная величина P_2 на поверхности зависит от отношения W_s/W_0 , где W_0 — константа межмолекулярного взаимодействия. Значительный произвол, допускаемый в выборе этих величин, не позволяет провести количественного сравнения экспериментальной и расчетной величин P_2 на поверхности. Более существенна следующая из теории зависимость P_2 от расстояния до поверхности. Изменение P_2 от его значения на поверхности к объемной величине происходит в основном при переходе от первого (поверхностного) ко второму молекулярному слою [20], что согласуется с нашими данными.

Существенный вклад в упорядочение молекул вносит изменение у поверхности коллективной и молекулярной динамик. Амплитуда флуктуаций смектических слоев в объ-

еме пленки ~ 0.45 нм. Поверхностное натяжение подавляет коллективные (длинно-волновые) флуктуации, уменьшая их амплитуду на 0.1–0.2 нм относительно амплитуды флуктуаций в объеме пленки [19]. На тонких пленках были выполнены прецизионные измерения коэффициента поверхностного натяжения [29]. Согласно этим данным коэффициент поверхностного натяжения не зависит от толщины пленки вплоть до двух молекулярных слоев, т. е. механизм, ответственный за возникновение поверхностного натяжения, локализован в приповерхностном слое [29]. Согласно расчетам [19] амплитуда поверхностных флуктуаций слабо зависит от толщины пленки. Основное изменение амплитуды флуктуаций происходит у поверхности на одном, двух молекулярных слоях. Полученные нами результаты о влиянии поверхности на ориентационный порядок согласуются с этой моделью.

Таким образом, в работе предложен спектральный метод исследования поверхностного ориентационного упорядочения. Впервые проведены измерения спектров пропускания тонких свободно подвешенных молекулярных пленок в области электронных полос поглощения¹⁾. Ориентационное упорядочение в сверхтонких пленках ($N = 2, 3$) превосходит ориентационный порядок толстых пленок. Наши результаты по толщинной зависимости спектров пропускания и диэлектрической проницаемости показывают, что влияние поверхности на ориентационную структуру локализовано на одном — двух приповерхностных смектических слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-02-16639) и государственной научно-технической программы «Статистическая физика».

Литература

1. B. M. Ocko, A. Braslau, and R. S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 94 (1986).
2. Y. Galerne and L. Liebert, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 906 (1990).
3. P. Pieranski et al., *Physica A* **194**, 364 (1993).
4. T. Stoebe and C. C. Huang, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 2285 (1995).
5. S. Henekamp, R. A. Pelcovits, E. Fontes, E. Yi. Chen, and R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1017 (1984).
6. S. M. Amador and P. S. Pershan, *Phys. Rev. A* **41**, 4326 (1990).
7. Ch. Bahr and D. Fleigner, *Phys. Rev. A* **46**, 7663 (1992).
8. P. О. Андреева, В. К. Долганов, К. Р. Мелетов, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 414 (1997).
9. D. Schlauf and Ch. Bahr, *Phys. Rev. E* **57**, R1235 (1998).
10. A. J. Jin, T. Stoebe, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **49**, 4791 (1994).
11. V. K. Dolganov, R. Fouret, and C. Gors, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 266 (1996).
12. T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1384 (1994).

¹⁾ Электронные спектры молекул, образующих жидкие кристаллы, исследуют, как правило, в растворах. Собственный спектр поглощения в жидкокристаллическом состоянии трудно измерить обычным способом, т. е. когда вещество находится в кювете, из-за практически полного поглощения даже в тонких образцах ~ 1 мкм. Свободно подвешенные пленки позволяют провести такие измерения и могут быть использованы для исследования собственного электронного и вибронного поглощений.

13. D. Ronis and C. Rosenblatt, Phys. Rev. A **21**, 1687 (1980).
14. C. Rosenblatt and D. Ronis, Phys. Rev. A **23**, 305 (1981).
15. K. Binder, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and J. L. Leibowitz, Academic Press, London (1986), Vol. 8.
16. D. E. Sullivan and M. M. Talo de Gama, *Fluid Interfacial Phenomena*, ed. by C. A. Croxton, Wiley, New York (1986), p. 45.
17. Z. Pawlowska, G. F. Kventsel, and T. J. Sluckin, Phys. Rev. A **36**, 992 (1987).
18. Z. Pawlowska, G. F. Kventsel, and T. J. Sluckin, Phys. Rev. A **38**, 5342 (1988).
19. R. Holist, Phys. Rev. A **44**, 3692 (1991).
20. L. M. Mirantsev, Phys. Lett. A **205**, 412 (1995).
21. E. I. Demikhov, V. V. Dolganov, and K. P. Meletov, Phys. Rev. E **52**, R1285 (1995)
22. V. K. Dolganov, E. I. Demikhov, R. Fouret, and C. Gors, Phys. Lett. A **220**, 242 (1996).
23. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, New York (1964).
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
25. А. С. Давыдов, *Теория твердого тела*, Наука, Москва (1976).
26. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1997) (P. G. de Gennes, *The physics of liquid crystals*, Clarendon Press, Oxford (1975)).
27. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978).
28. W. L. McMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
29. P. Mach, S. Grantz, D. A. Debe, T. Stoebe, and C. C. Yuang, J. Phys. II France **5**, 217 (1995).