

Аномалии мениска микровключений в свободно подвешенных смектических пленках

П. В. Долганов⁺, В. К. Долганов⁺, Е. И. Кац^{*1)}

⁺Институт физики твердого тела РАН, 143432 Черноголовка, Россия

^{*}Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 117940 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 июля 2015 г.

Показано, что мениск у микровключений в свободно подвешенных смектических пленках может существенно отличаться от мениска у плоской поверхности. Измерения проведены в смектических A пленках, в которые диспергировались капли глицерина. При формировании мениска у капли глицерина происходит увеличение его размера и рост связанного с этим потока материала в центральную часть мениска с параллельным растворением глицерина в пленке. Структурная неустойчивость, связанная с различной кривизной поверхностей у мениска микровключений, и гидродинамическая неустойчивость, связанная с движением материала, могут приводить к трансформации частиц с мениском в другие структуры.

DOI: 10.7868/S0370274X15160109

Свободно подвешенные смектические пленки [1, 2] являются уникальными объектами с физическими свойствами, кардинально отличающимися их от других хорошо известных состояний вещества. К последним можно отнести не только газ, жидкость, твердое тело, но и объемные фазы смектических жидких кристаллов. На масштабах, существенно превышающих толщину, смектические свободно подвешенные пленки можно рассматривать как новое двумерное агрегатное состояние вещества, погруженное в трехмерное пространство. Существование дополнительных трехмерных степеней свободы (изгиб пленки в направлении нормали, образование мениска) приводит к необычным свойствам пленок, не имеющих аналогов в чисто двумерных и трехмерных фазах. Само существование пленки обязано внешнему мениску вокруг нее. Последний, создавая упругое напряжение в пленке и разность давлений в пленке и воздухе, позволяет ей оставаться двумерной в трехмерном пространстве. Устойчивость смектических пленок связана с поперечной упругостью смектических слоев, которая сопротивляется растягивающему давлению мениска.

Многие физические явления в свободно подвешенных пленках связаны с существованием мениска (сжатие смектических слоев, движение дислокаций, послонные фазовые переходы утоньшения и т.д. [3–6]). Из-за наличия дислокаций в смектическом мениске, упругости слоев и внутрислойной двумерной

упругости мениски в свободно подвешенной смектической пленке и в жидкости кардинально отличаются как по физике образования, так и по геометрической форме [3, 7]. В пленке из изотропной жидкости форма мениска определяется гравитационной капиллярной длиной $\alpha = \sqrt{\gamma/(\rho g)}$, где γ – поверхностное натяжение, ρ – плотность, g – ускорение свободного падения, т.е. конкуренцией между поверхностным натяжением и силой тяжести. Вдали от стенки высота мениска экспоненциально уменьшается с расстоянием до стенки: $h(x) \sim \alpha \exp(-x/\alpha)$. В смектических пленках гравитационные эффекты играют пренебрежимо малую роль и их можно не учитывать. Расчеты показывают, что форма мениска близка к сферическому сегменту и не зависит от гравитации [3]. Образование мениска связано с конкуренцией между поверхностным натяжением и энергией линейного натяжения возникающей дислокационной структуры.

Внешний мениск пленок (мениск, окружающий пленку) и связанные с ним явления подробно исследованы в группе Пьеранского [1] и Освальда [3]. Теоретические расчеты подтверждены прецизионными измерениями. Показано, что профиль мениска в соответствии с теорией имеет постоянную кривизну, что приводит к разности давлений в воздухе и в смектической пленке, $\Delta P = \gamma/R$, где R – радиус мениска. Типичные разности давлений 10^2 – 10^3 дин/см² [3]. Вместе с тем мениск связывает не только пленку с внешней средой. Он образуется и у различного рода посторонних включений или частиц, находящихся в пленке. В последние годы открыт и интенсивно ис-

¹⁾e-mail: efim.i.kats@gmail.com

следует широкий круг явлений, связанных с частицами в пленке, процессами, вызванными движением жидкой фазы при образовании мениска, важных как для фундаментальной науки, так и для различных технических приложений. Здесь в первую очередь следует отметить поведение коллоидных частиц в двумерных системах, биологических объектах, взаимодействия и самоорганизацию частиц на больших (по сравнению с размерами частиц) расстояниях, связанные с деформацией поля молекулярного упорядочения пленки [8–12]. Многие из этих и других явлений в свободно подвешенных смектических пленках определяются характеристиками поверхности, окружением частиц и в конечном счете, как правило, мениском, связанным с частицей. В то же время о мениске микрочастиц, в частности капель жидкости, в смектических пленках, несмотря на исключительную важность, к настоящему времени известно крайне мало. Формирование мениска у капель – сложный и практически не изученный процесс, сопровождаемый уменьшением размеров капли и увеличением мениска при встречных движениях жидкого кристалла к капле и растворению молекул жидкости в пленке.

В настоящей работе проведены исследования мениска, образующегося вокруг микрокапель глицерина в смектических A (SmA) свободно подвешенных пленках. Обнаружено, что форма мениска вблизи капли отличается от круговой. Отличие формы мениска от круговой у капель малых размеров может приводить к неустойчивости, трансформации структуры мениска и его переходу в смектический остров и частицу в острове с мениском меньшего размера. Дано объяснение наблюдаемым эффектам, связанное с тем, что главные радиусы кривизны поверхности мениска близки по величине, что кардинально меняет распределение давления внутри него по сравнению с мениском у плоской стенки.

Измерения проведены в свободно подвешенных пленках жидкого кристалла 4'-октил-4-бифенилкарбонитрил (Sigma-Aldrich), образующего SmA -фазу при комнатной температуре. Смектические пленки толщиной от шести до более чем сотни смектических слоев готовились в 5-миллиметровом круглом отверстии в стеклянной пластинке. Толщина пленок определялась по интенсивности отражения от них света [13]. Капли в приготовленной однородной по толщине пленке создавались с использованием диспергатора, содержащего раствор глицерина в воде с концентрацией 1–3.5%. После испарения воды в пленке оставались капли глицерина. Размер капель составлял

от нескольких единиц до нескольких десятков мкм (рис. 1а). Смектический жидкий кристалл

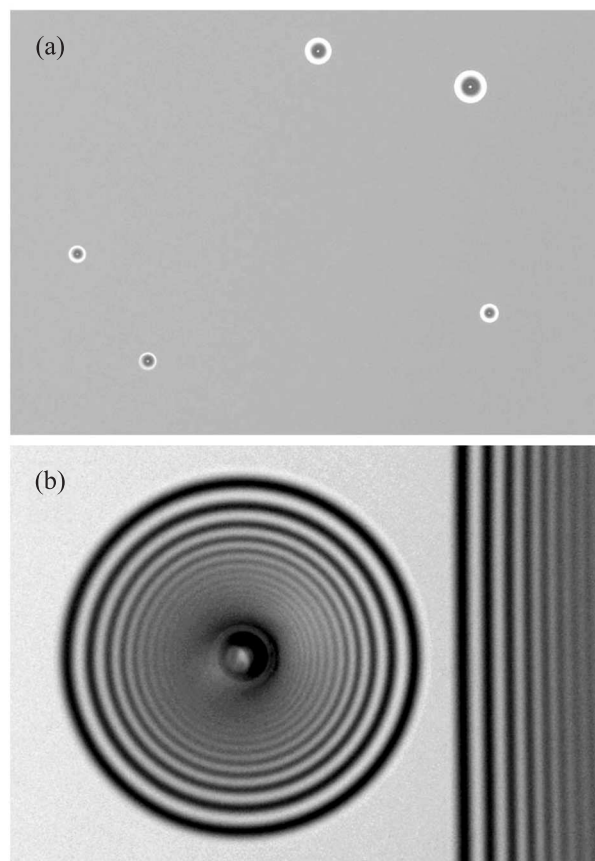


Рис. 1. (а) – Капли глицерина (темные точки) после их диспергирования в свободно подвешенной смектической пленке. Возле капель образуется мениск, размер которого со временем увеличивается. (б) – Капля глицерина с мениском, образовавшимся возле капли. В правой части фотографии виден внешний мениск пленки. Фотография б снята в отраженном монохроматическом свете ($\lambda_0 = 550$ нм). $T = 24$ °С. Толщина пленки 8 (а) и 72 (б) смектических слоя. Горизонтальный размер фотографии 739 мкм (а) и 123 мкм (б)

смачивает капли глицерина, т.е. $\gamma_{SA} > \gamma_{SG}$, где γ_{SA} – поверхностное натяжение границы жидкий кристалл–воздух, γ_{SG} – натяжение границы жидкий кристалл–глицерин. Молекулы жидкого кристалла ориентируются планарно на поверхности глицерина. Это приводит к подъему смектических слоев вблизи верхней части капли и опусканию вблизи нижней, т.е. к образованию мениска, что уменьшает поверхностную энергию системы капля–пленка. После испарения воды размер мениска быстро возрастает. Формирование мениска у капель происходило за время порядка 10^2 с. При изучении формы мениска

пленки освещались через светофильтр с $\lambda_0 = 550$ нм. Измерения проводились с использованием микроскопа в отраженном свете, оборудованного цифровой камерой ALTRA 20 и спектрометром Avantes 2048L.

На рис. 1b приведена фотография капли глицерина, окруженной мениском (темные и светлые кольца в отраженном свете), в пленке толщиной $N \approx 72$ смектических слоев. Радиус капли глицерина, находящейся в центре, составляет порядка 5 мкм. В правой части рисунка виден мениск у границы пленки. Профиль мениска определялся по положению интерференционных полос в отраженном свете. Форма мениска у капли измерялась в плоскости, перпендикулярной пленке и проходящей через центр капли. На рис. 2 приведены формы внешнего мениска (откры-

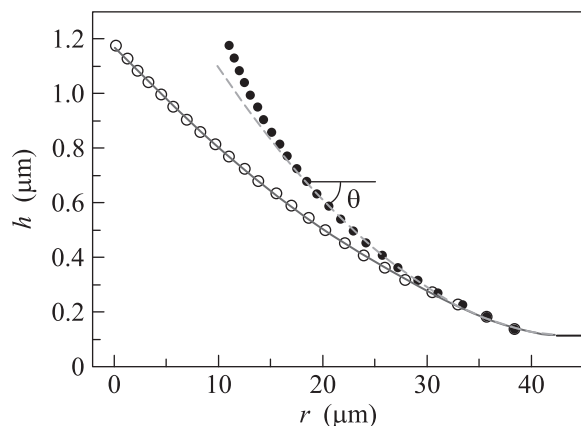


Рис. 2. Форма внешнего мениска пленки (открытые кружки) и мениска у капли (закрытые кружки). Сплошная кривая – подгонка профиля внешнего мениска дугой окружности ($R_1 = 1.395$ мм). Штриховая линия – подгонка профиля мениска капли в интервале 17.5–38.3 мкм дугой окружности ($R_1 = 0.623$ мм). Измерения проведены для внешнего мениска и мениска у капли с рис. 1b по положению интерференционных полос. Горизонтальная линия в правой части рисунка – свободно подвешенная пленка однородной толщины

тые кружки) и мениска у капли (закрытые кружки). Горизонтальные линии в правой части рисунка показывают полутолщину свободно подвешенной пленки однородной толщины, в которой находится капля с мениском. Сплошная кривая – результат подгонки дугой окружности экспериментальных данных по профилю внешнего мениска. Экспериментальная зависимость описывается дугой окружности радиуса $R_1 \approx 1.395$ мм, что близко к величине $R \approx 1.17$ мм, измеренной Освальдом [3] на смеси 8СВ + 20 % 10СВ. Такие подгонки дают отношение $R_1 = \gamma_{SA}/\Delta P$. Используя типичное значение $\gamma_{SA} = 25$ дин/см, получим $\Delta P = 180$ дин/см². Штриховая кривая – ре-

зультат подгонки дугой окружности части профиля мениска капли, примыкающего к пленке в интервале 38.3–17.5 мкм. Экспериментальная зависимость в этой области описывается дугой окружности радиуса $R_1 \approx 0.623$ мм, существенно меньшего радиуса внешнего мениска.

Вблизи капли ($r < 15$ мкм) наблюдается существенное изменение кривизны мениска капли (рис. 2). Отличие радиусов кривизны R_1 у плоской стенки и у капли малого размера связано с различной формой менисков. Как характеристика кривизны в теории поверхностных явлений часто используется средняя кривизна поверхности C . Она связана с главными радиусами кривизны R_1 и R_2 уравнением Гаусса: $C = 1/R_1 + 1/R_2$. Круглая форма мениска получена для цилиндрического мениска вблизи плоской поверхности. Такое приближение справедливо для внешнего мениска пленки и для менисков вблизи капель больших размеров. Радиус кривизны поверхности мениска R_2 , связанный с его круглой формой, составляет порядка r/θ [3]. Для области мениска вблизи плоской пленки его величина $R_2 \approx 2$ мм. При приближении к центру мениска R_2 уменьшается и при $r = 13$ мкм составляет $R_2 \approx 0.2$ мм, что изменяет знак средней кривизны мениска и говорит о существенном изменении его формы и связанного с ним давления. Наиболее существенных эффектов следует ожидать у капель с мениском малого размера. В уравнении Лапласа, включающем кривизну поверхности, давление всегда больше со стороны выпуклой фазы, кривизна которой принимается положительной. Вогнутые поверхности имеют отрицательную кривизну. Именно такая ситуация с различными знаками кривизны C и с разными знаками давления имеет место в мениске частиц в смектической пленке (рис. 1b и 2). Это может привести к неустойчивости мениска и его глобальной трансформации.

Трансформация формы мениска наблюдалась нами при отклонении его формы от круговой. На рис. 3a показана капля с мениском с профилем рис. 4a. Различная величина давлений в мениске приводит к его неустойчивости и превращению в квази плоский остров (рис. 3b и 4b) и каплю с мениском меньшего размера в его центре. демонстрирует процесс трансформации капли глицерина. Образование смектического острова осуществляется в три этапа. На начальном этапе (рис. 5a–c) Рис. 5 происходят образование и рост мениска у капли глицерина. Затем мениск трансформируется в квази плоский остров (рис. 5d). При растворении капли глицерина в смектической пленке образуется плоский

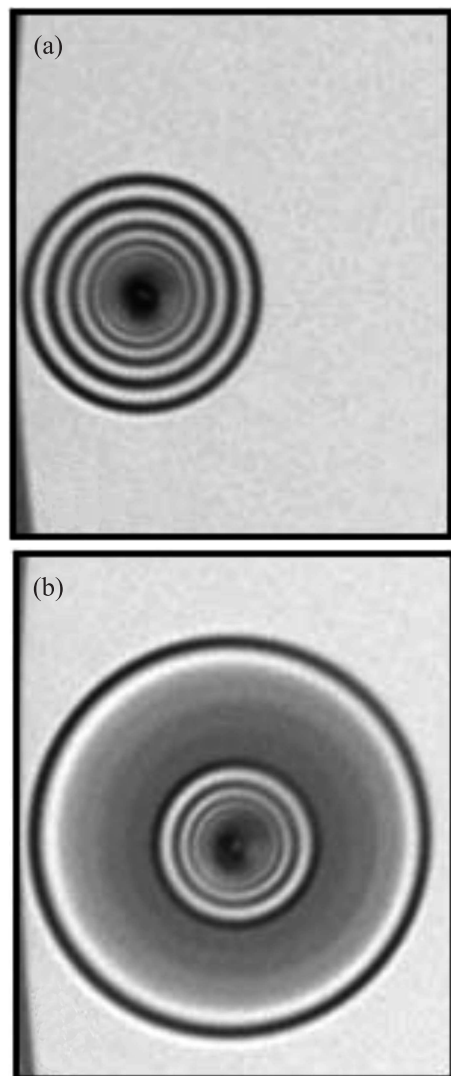


Рис. 3. Трансформация мениска у капли глицерина (а), находящейся в свободно подвешенной пленке, может приводить к образованию квазиплоского острова, содержащего в середине каплю с мениском (б). При трансформации происходит увеличение размера включения. Фотография б сделана через 32 с после а (SmA , $T = 24^\circ C$, горизонтальный размер каждой фотографии 123 мкм)

остров (рис. 5f) с мениском. Причина наблюдаемой трансформации может быть связана со структурной нестабильностью формы мениска большой высоты у капель малых размеров, с гидродинамической неустойчивостью в процессе изменения размеров мениска и связанного с этим потока материала в центральную часть мениска при его росте и растворении глицерина в пленке.

Форма мениска в образовавшемся острове кардинально отличается от внешнего мениска пленки и ме-

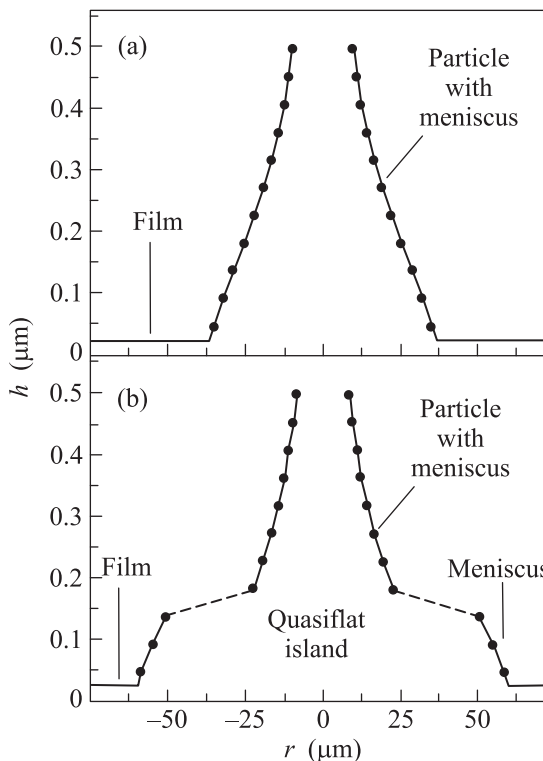


Рис. 4. Профили капли с мениском (а) и квазиплоского острова с каплей (б). Измерения проведены для частиц в пленке, представленных на рис. 3а и б соответственно. При трансформации происходит разрыв мениска и образование квазиплоского острова между двумя менисками (SmA , $T = 24^\circ C$, масштаб по осям r и h отличается в 200 раз)

ниска у капли глицерина. На рис. 6 приведены фотография острова (рис. 6а) и форма мениска (рис. 6б, сплошные символы), измеренная по положению интерференционных полос рис. 6а. Экспериментальная форма мениска хорошо описывается единой окружностью радиуса $R = 0.22$ мм (кривые на рис. 6б) с центром на оси, проходящей через середину острова ($r = 0$). Штриховая кривая на рисунке представляет продолжение дуг окружности вне острова. Горизонтальная линия – плато в средней части острова. В отличие от вогнутой формы мениска у капли (рис. 2) мениск смектического острова выпуклый (рис. 6б). Формы капли жидкой фазы [14], холестерика [15] в смектической свободно подвешенной пленке, капли на поверхности твердого тела [16] в условиях смачивания также близки к сферическому сегменту. Следует отметить, что структуры контактирующих фаз в каждом из описанных примеров существенно отличаются.

Несомненно, что в обнаруженных нами превращениях важную роль может играть и деформация

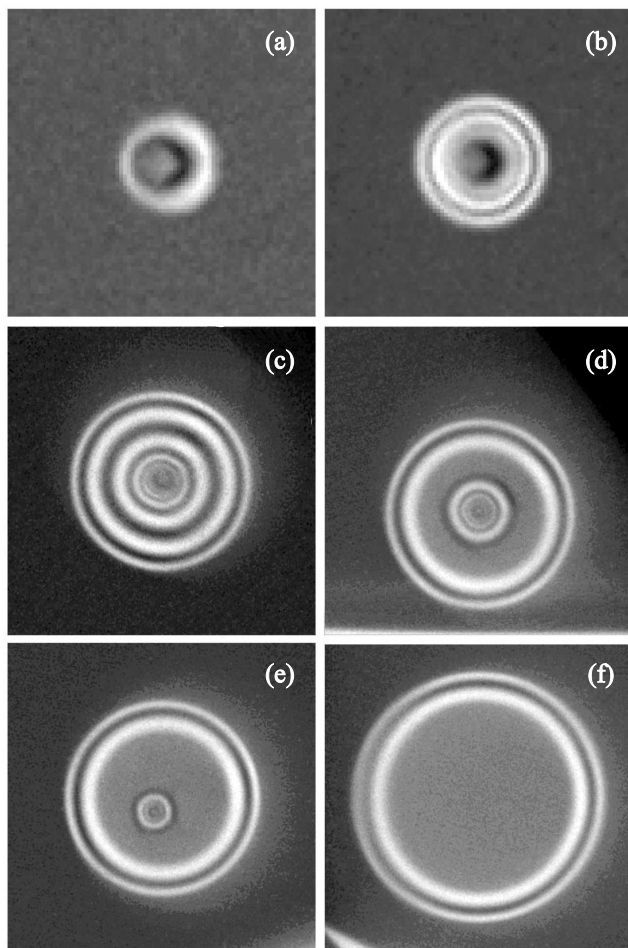


Рис. 5. (а–с) Образование мениска у капли глицерина. Неустойчивость формы мениска приводит к его трансформации в квазиплоский остров, содержащий каплю глицерина (d, e). (f) – Смектический остров после растворения капли глицерина в пленке. SmA, $T = 24^\circ\text{C}$. Горизонтальный размер кадров в пленке 66 мкм. Толщина пленки 6 смектических слоев. Фотографии b–f сделаны в отраженном монохроматическом свете ($\lambda_0 = 550\text{ нм}$) через 30, 116, 182, 250, 390 с после фото а

формы как смектического мениска, так и самой жидкой капли. Для описания такой деформации можно ввести характерный масштаб длины $b = \gamma/Y$, где γ – поверхностное натяжение, а Y – упругий модуль. При естественных для объемных фаз простых жидкостей и твердых тел оценка величины b имеет атомный микроскопический масштаб. В этой ситуации деформируемость частиц и мениска не играет никакой роли. Однако смектическая сжимаемость слоев (модуль B в упругой энергии смектика), связанная со смектической модуляцией плотности, мала. Поэтому характерный масштаб области с существенной деформацией смектического мениска может иметь зна-

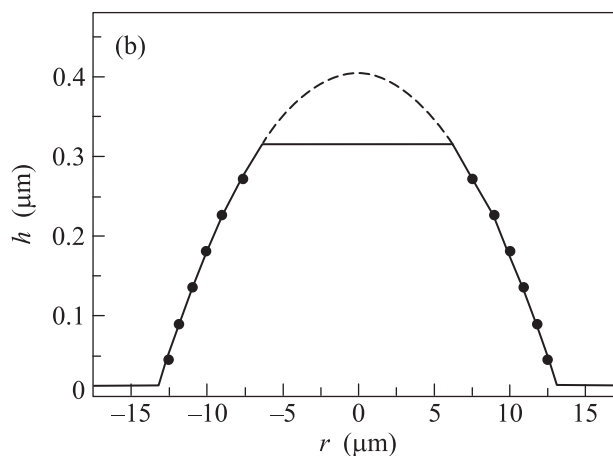
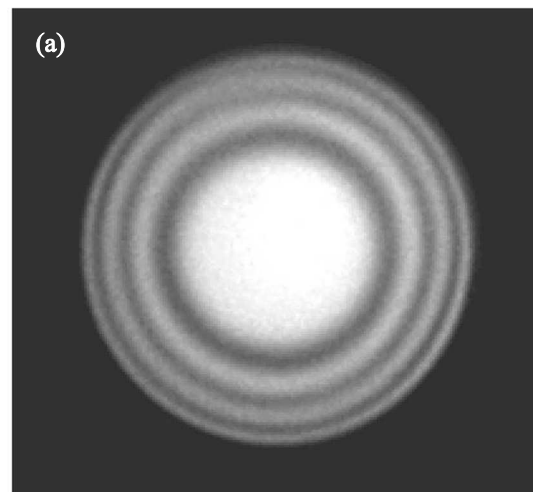


Рис. 6. (а) – Фотография смектического острова с мениском, образовавшегося в результате растворения капли глицерина. (b) – Точки – профиль острова с мениском, определенный из интерференционных полос на фото а. Сплошные линии, проходящие через точки, – результат подгонки экспериментальных данных дугами окружности ($R = 0.22\text{ мм}$). Штриховая линия – продолжение дуги окружности вне острова. В отличие от вогнутой формы внешнего мениска и мениска у капли (рис. 2) мениск у смектического острова выпуклый. SmA, $T = 24^\circ\text{C}$. Фотография сделана в отраженном монохроматическом свете ($\lambda_0 = 550\text{ нм}$)

чения порядка 2.5 нм. Еще более значительное влияние индивидуальная деформируемость островков и менисков оказывает на коллективное поведение посторонних включений и возникающие при агрегации равновесные структуры. Дело в том, что эффекты деформации могут менять не только среднее расстояние между частицами, но и координационные числа (т.е. число ближайших соседей) возникающих стабильных или метастабильных структур.

Индивидуальное и коллективное поведение частиц в смектических пленках определяется свойствами поверхности частиц, мениском, окружающим частицу. Мы расширили наши эксперименты по изучению мениска на более сложную и, как оказалось, нетривиальную ситуацию мениска у микрокапель. Мы связываем обнаруженную нами трансформацию мениска при его формировании с его структурной и гидродинамической неустойчивостью. В настоящее время указанные процессы не удается строго описать теоретически, т.к. при этом происходят непрерывное изменение структуры и движение материала к мениску. Детальные экспериментальные и теоретические исследования в данном направлении представляют интерес как для физики включений в смектических пленках, так и для практических приложений.

Публикация подготовлена в рамках проводимых на МКС научно-прикладных исследований и экспериментов при поддержке ФГУП ЦНИИмаш.

1. P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tourellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J.P. Fenerol, Ph. Palaric, J. Hueving, B. Cartier, and I. Kraus, *Physica A* **194**, 364 (1993).
2. W.H. de Jeu, B.I. Ostrovskii, and A.N. Shalaginov, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 181 (2003).
3. J.-C. Géminard, R. Holyst, and P. Oswald, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1924 (1997).
4. F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, *Phys. Rev. E* **63**, 021705 (2001).
5. S. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1383 (1994).
6. E.I. Demikhov, V.K. Dolganov, and K.P. Meletov, *Phys. Rev. E* **52**, R1285 (1995).
7. J. C. Loudet, P. V. Dolganov, P. Patricio, Y. Saadaoui, and P. Cluzeau, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 117802 (2011).
8. P. Cluzeau, P. Poulin, G. Joly, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **63**, 031702 (2001).
9. P. V. Dolganov and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **78**, 021701 (2008).
10. P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, G. Joly, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Eur. Phys. J. E* **25**, 31 (2008).
11. C. Bohley and R. Stannarius, *Soft Mat.* **4**, 683 (2008).
12. N.M. Silvestre, P. Patricio, M.M. Telo da Gama, A. Pattanaporkrattana, C.S. Park, J.E. MacLennan, and N. A. Clark, *Phys. Rev. E* **80**, 041708 (2009).
13. М. Борн, Е. Вольф, *Основы оптики*, пер. с англ., Наука, М. (1973) [M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, N.Y. (1964)].
14. H. Schuring and R. Stannarius, *Langmuir* **18**, 9735 (2002).
15. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V.K. Dolganov, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **72**, 031713 (2005).
16. P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).