

Цепочечные структуры и кластеры из частиц со смешанным диполь-квадрупольным взаимодействием в смектических свободно подвешенных нанопленках

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

⁺Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

×Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 117940 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 июля 2016 г.

В смектических нанопленках обнаружено образование необычных цепочечных структур и кластеров из частиц со смешанным диполь – квадрупольным взаимодействием. В отличие от топологических диполей и квадрупольей, взаимодействие между которыми приводит к образованию структур с большими межчастичными расстояниями, частицы со смешанным взаимодействием касаются между собой и образуют стабильные цепочки и двумерные кластеры. Ориентация частиц в цепочках промежуточная между дипольными и квадрупольными цепочками. Дано качественное объяснение изменения межчастичного расстояния и ориентации цепочек, основанное на расчете поля \mathbf{c} -директора (силовых линий поля) вблизи частиц и взаимного расположения частиц, обеспечивающего минимальное искажение силовых линий.

DOI: 10.7868/S0370274X16160104

Жидкокристаллические смектические нанопленки – богатая среда для образования и существования различного рода включений с нетривиальными взаимодействиями между ними. Одним из наиболее впечатляющих результатов, полученных в последние десятилетия, было открытие самоорганизации включений в нематических [1–3] и смектических [4–10] пленках с образованием упорядоченных структур. В смектических пленках с наклонной ориентацией молекул в слоях проекции длинных осей молекул на плоскость пленки образуют двумерное поле молекулярного упорядочения (так называемое поле \mathbf{c} -директора). Механизм межчастичных взаимодействий и самоорганизации связан с образованием топологических дефектов. Если частица с жесткими граничными условиями для ориентации молекул в пленке рождается или помещается в пленку, сохранение топологического заряда требует образования топологического дефекта (дефектов) вблизи частицы [11] или на ее границе [7]. В сегнетоэлектрических смектических- C^* (SmC^*) пленках, как правило, реализуется дипольная конфигурация из частицы и топологического дефекта с топологическим зарядом $S = -1$. В неполярных смектических- C (SmC) пленках более типична квадрупольная конфигурация с топологическими дефектами $S = -1/2$ на двух полю-

сах частицы [7]. Притягивающее диполь-дипольное взаимодействие частиц с параллельными топологическими диполями и отталкивающее взаимодействие на малых расстояниях приводят к самоорганизации частиц в цепочки. Наблюдались два типа дипольных частиц с топологическим дефектом $S = -1$: описанные Петти и др. [11] частицы со связанным с ними, но находящимся в пленке, топологическим дефектом, и частицы с топологическим дефектом на границе частиц [12]. Оба типа дипольных частиц самоорганизуются в цепочки. Квадрупольные частицы также могут самоорганизовываться в цепочки [5]. Притяжение между квадрупольями на больших расстояниях в двумерной пленке максимально, когда вектор, соединяющий частицы, под углом 45° к \mathbf{c} -директору (напомним, что в трехмерном пространстве максимальное притяжение у квадрупольей при угле 49°). На малых расстояниях превалирует отталкивание, связанное с топологическими дефектами. Положение частиц стабилизируется так же, как у дипольных с конечным расстоянием между частицами.

Следует отметить, что расстояния между частицами в самоорганизующихся цепочках могут отличаться от равновесных. Это, в частности, может наблюдаться в тонких пленках, в которых межчастичное взаимодействие, пропорциональное Kh , где K – модуль двумерной упругости, h – толщина пленки,

¹⁾e-mail: efim.i.kats@gmail.com

мало и не образует достаточно глубокого минимума для равновесного положения частиц [13]. В длинных цепочках изменение расстояния между частицами для перехода в структуру с равновесными расстояниями требует изменения положения большого числа частиц, поэтому неравновесные расстояния могут сохраняться длительное время. В любом случае, как показали проведенные ранее эксперименты с дипольными и квадрупольными частицами, частицы в цепочках находятся на конечном расстоянии. Теория также предсказывает конечное расстояние между частицами [13–15]. Сильное отталкивающее взаимодействие на малых расстояниях, связанное с топологическими дефектами и жесткой ориентацией молекул на границе частиц, не позволяет сближаться дипольным и квадрупольным частицам.

В настоящей работе нами наблюдались цепочки из частиц, в которых частицы находятся в контакте. Цепочки образованы частицами со смешанным диполь-квадрупольным взаимодействием. Ориентация частиц в цепочках промежуточная между ориентацией дипольных и квадрупольных самоорганизованных частиц. Дано качественное объяснение образованию цепочек из контактирующих частиц, их ориентации, основанное на расчете поля c -директора вблизи частиц.

Измерения проведены на тонких свободно подвешенных пленках полярного SmC^* жидкого кристалла Felix-017/100 (AZ Electronic Materials) и неполярного SmC , смесь 50 : 50 вес. % жидкокристаллических веществ Н26 и Н46 (ХЗХР, Харьков). В качестве частиц использовались смектические острова большей толщины, чем пленка и капли нематической фазы, образующиеся в смектической пленке выше температуры объемного фазового перехода SmC -нематик.

Смектические пленки с включениями готовились в два этапа. Вначале готовились однородные по толщине пленки. Для их приготовления использовались два типа ячеек. Первый тип ячеек представлял собой прямоугольную рамку, в которой две стороны находились на фиксированном расстоянии (0.8 см), две другие (металлические “ножи”) были подвижные. Жидкокристаллическое вещество в смектической фазе наносилось на кромки “ножей” при их сдвинутом положении. Пленки в рамке площадью до 1 см^2 можно было получить, раздвигая “ножи”. Ячейками второго типа были тонкие стеклянные пластинки с конусообразным отверстием диаметром 5 мм. Вещество в смектической фазе наносилось тонким слоем на стеклянные поверхности в области отверстия. Пленки в отверстии образывались

при движении вдоль стеклянной пластинки шпателя, захватывающего отверстие. В качестве частиц использовались смектические острова большей толщины, чем пленка, и капли нематической фазы. Острова получены быстрым уменьшением площади пленки при сдвиге “ножей”. Вещество пленки не успевало уйти на ее края, и в пленке образовывались острова круглой формы с большей толщиной, чем пленка. Капли получены при нагреве пленки выше температуры объемного фазового перехода SmC -нематик. c -директор в пленках SmC ориентировался магнитным полем, наклоненным по отношению к плоскости пленки [16]. Оптические исследования проводились в отраженном свете с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51. Число смектических слоев в пленках N измерялось при их приготовлении и контролировалось в процессе проводимых экспериментов по измерениям интенсивности отраженного от пленки света [17]. Фотографии пленок с островами и каплями получены при скрещенных поляризаторе и анализаторе и с использованием деполяризованной микроскопии в отраженном свете (ДМОС) [18], что позволяет определять ориентацию c -директора в пленке. Ориентация c -директора на границе с островами и каплями планарная (параллельная границе).

Напомним вначале основные особенности самоорганизации и структур образованных топологическими диполями и квадрупольными. На рис. 1а приведена фотография SmC^* пленки толщиной два молекулярных слоя с островами, самоорганизовавшимися в линейную структуру с топологическим дефектом $S = -1$, разделяющим частицы и находящимся посередине между ними. Такие цепочки ориентируются перпендикулярно направлению c -директора на больших расстояниях от частиц. Межчастичное расстояние в цепочке между центрами соседних частиц $L \approx 2.8 R$, где R – радиус частиц. Это расстояние хорошо согласуется с результатами численных расчетов ($L \approx 2.8 R$, [13] и $L \approx 2.82 R$, [14]). Дипольные частицы с топологическим дефектом на их границе в SmC^* пленке также образуют цепочки с конечным расстоянием между частицами (рис. 2а). Такие цепочки ориентируются перпендикулярно c -директору. Димеры на рис. 1б образованы квадрупольными частицами (нематические капли в SmC пленке). Димеры могут быть ориентированы в двух симметричных относительно c -директора направлениях, составляющих с ним угол $\varphi \approx 30^\circ$. В квадрупольных цепочках межчастичное расстояние меньше, чем у дипольных частиц $L \approx 2.4 R$. Расчет структур, образованных квадрупольными и дипольными частицами с тополо-

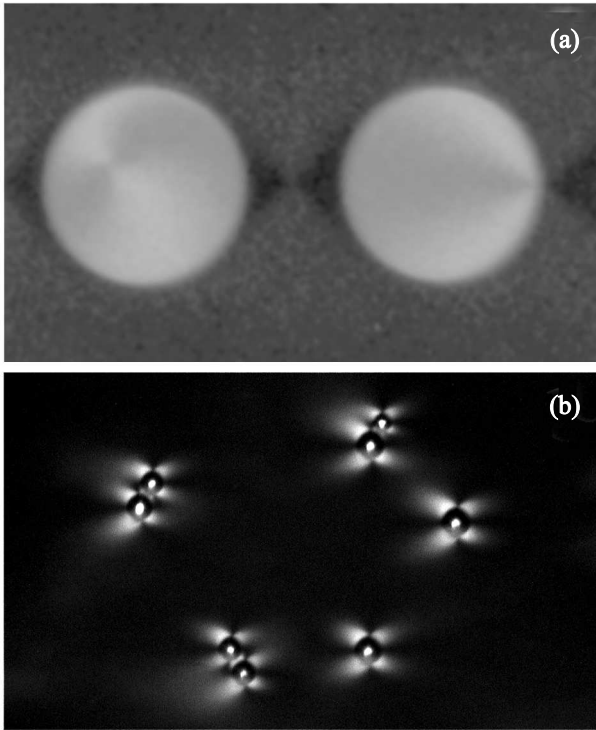


Рис. 1. (а) – Димер из частиц с топологическим дефектом $S = -1$ в пленке между частицами. SmC^* , ДМОС, $T = 29^\circ\text{C}$, $N = 2$. (б) – Нематические капли (топологические квадруполь) и димеры из капель в SmC пленке. Поляризатор и анализатор скрещены, $T = 129^\circ\text{C}$, $N \approx 12$. Горизонтальный размер фотографий 130 мкм (а) и 470 мкм (б)

гическими дефектами на их границе до настоящего времени не проводился. Отличительной чертой всех этих структур является конечное расстояние между частицами.

Нами обнаружено, что острова в нанопленках могут образовывать качественно отличные структуры, в которых острова, образующие цепочки, касаются между собой (рис. 2б). Цепочки на рис. 2б образованы островами, в которых два дефекта находятся на границе частицы под углом α , под которым видны дефекты из центра частицы, порядка 100° (диполь-квадрупольные частицы). Такие цепочки в SmC^* пленках теория не предсказывала и в экспериментах, насколько нам известно, они не наблюдались. Топологический дипольный момент островов параллелен оси, проходящей через центр острова и середину отрезка между дефектами. Как и в случае дипольных частиц, он перпендикулярен \mathbf{c} -директору на больших расстояниях от частицы. Точка соприкосновения островов сдвинута относительно середины между дефектами в направлении одного

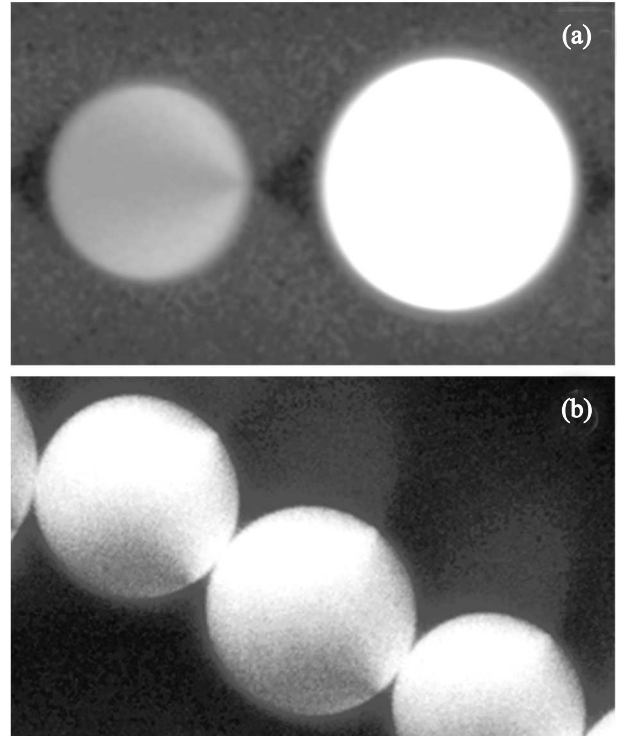


Рис. 2. (а) – Димер из островов с дефектом $S = -1$ на границе. SmC^* , $T = 29^\circ\text{C}$, $N = 2$. (б) – Цепочка из контактирующих островов с двумя топологическими дефектами на границе острова. SmC^* , $T = 24^\circ\text{C}$, $N = 2$. ДМОС. Горизонтальный размер фотографий 130 мкм (а) и 137 мкм (б)

из дефектов. Единичные включения ориентированы так, что линия, соединяющая дефекты, параллельна \mathbf{c} -директору на больших расстояниях от включения. Цепочка ориентирована под углом $\varphi \approx 63^\circ$ относительно линии, соединяющей дефекты. Ориентация цепочки промежуточная между ориентацией дипольной ($\varphi = 90^\circ$, при небольшом угле α между дефектами) и квадрупольной ($\varphi \approx 30^\circ$) цепочки. На рис. 3 показан кластер из контактирующих островов в SmC^* нанопленке. Механизм образования и стабилизации такой же, как у цепочки (рис. 2б). Два верхних диполь-квадрупольных острова ориентируются так, что контактируют между собой и с нижним островом в местах, близких к одному из топологических дефектов.

Расчет структуры цепочек (межчастичных расстояний, их ориентации) требует решения многочастичной задачи и может быть проведен только с использованием численных методов (ввиду сложности такой расчет сделан только для дипольных частиц с топологическим дефектом $S = -1$, находящимся в пленке). В настоящей работе мы дадим качествен-

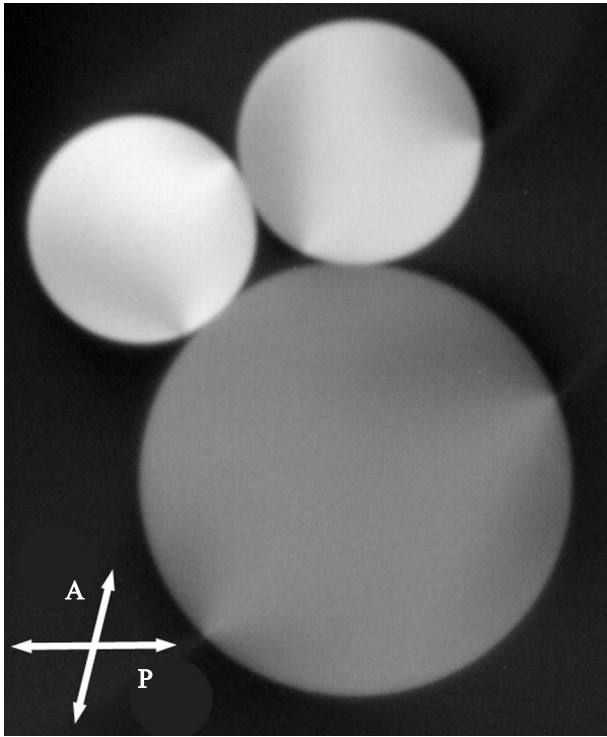


Рис. 3. Кластер из смектических островов в пленке SmC^* . ДМОС, $T = 23^\circ C$, $N = 3$. Горизонтальный размер фотографии 250 мкм

ное объяснение образованию различных цепочечных структур, их ориентации, основываясь на расчете поля c -директора у частиц.

Мы используем следующий приближенный (в духе теории среднего поля) метод, заменяющий решение многочастичной задачи на одночастичную. На первом этапе мы находим поле, создаваемое одной из частиц в паре (цепочке). Распределение директора (силовых линий), создаваемое частицей и связанным с ней топологическим дефектом (или дефектами), может быть рассчитано с помощью электромагнитной аналогии [7, 11]. Азимутальный угол ориентации c -директора ψ представляет собой суперпозицию полей, создаваемых дефектами

$$\psi = \psi_0 + \sum q_j \text{Im} \log(z - z_j), \quad (1)$$

$z = x + iy$; $z_j = x_j + iy_j$ - координаты топологических дефектов. Суммирование в (1) производится по реальным и виртуальным (т.е. изображениям, необходимым для выполнения правильных граничных условий) топологическим дефектам [11]. ψ_0 - угол ориентации c -директора вдали от частиц. В нашем случае $\psi_0 = 3\pi/2$ (c -директор ориентирован в вертикальном направлении). Линии поля c -директора

рассчитаны путем численного интегрирования уравнения

$$\frac{dy}{dx} = \text{tg} \psi. \quad (2)$$

Расчет проведен для различных наблюдавшихся в эксперименте положений дефектов: вблизи частиц в пленке и на границе частиц.

Найдя такие силовые линии для частицы, на втором этапе мы предположим, что равновесные положения частиц таковы, что они минимально возмущают одночастичные силовые линии в промежутке между частицами. Проиллюстрируем, как этот метод работает на уже известных случаях. Начнем рассмотрение с дипольных частиц с топологическим дефектом в пленке. На рис. 4а линии поля c -директора

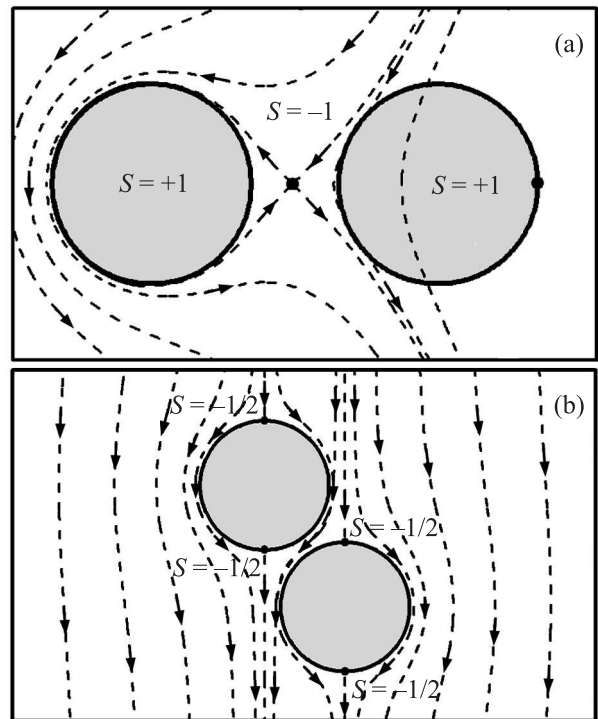


Рис. 4. (а) - Димер из дипольных частиц с топологическим дефектом $S = -1$ в пленке между частицами. Пунктиром показаны силовые линии поля c -директора, рассчитанные для левой частицы. (б) - Димер из квадрупольных частиц с дефектами $S = -1/2$ на полюсах частиц. Пунктиром показаны силовые линии, рассчитанные для верхней частицы (левая часть рисунка) и для нижней частицы (правая часть рисунка)

приведены для левой частицы. Правую частицу расположим симметрично относительно положения дефекта и левой частицы. При этом расстояние между частицами $L \approx 2.83 R$ соответствует эксперименту и численным расчетам [13, 14]. Можно видеть, что при

таком положении частиц поле \mathbf{c} -директора, создаваемое левой частицей, близко по ориентации к полю \mathbf{c} -директора на границе правой частицы в области, где границы наиболее близки друг к другу. Можно заключить, что частицы стремятся расположиться в таком положении, чтобы поле \mathbf{c} -директора двух частиц имело схожую ориентацию в местах, где частицы близки друг к другу.

На рис. 4b приведен димер из квадрупольных частиц. Частицы расположены так, что ориентации поля \mathbf{c} -директора этих частиц подобны в области, где частицы близки друг к другу. Расстояние между частицами меньше, чем в случае диполей (рис. 4a), ориентация димера по отношению к \mathbf{c} -директору $\varphi = 33.6^\circ$ близка к экспериментально наблюдаемой ($\varphi \approx 30^\circ$). Качественное согласие с экспериментом показывает, что предложенный метод может применяться для объяснения (и предсказания) структур, образованных частицами в поле \mathbf{c} -директора пленки. На рис. 5a приведен димер, соответствующий димеру рис. 2a с топологическим дефектом на границе меньшей частицы. Ориентация димера перпендикулярна \mathbf{c} -директору. На рис. 5b показана ситуация, когда дефект $S = -1$ распался на два дефекта $S = -1/2$. При увеличении расстояния между дефектами частицы сближаются (рис. 5b), что наблюдается на эксперименте. Димер остается перпендикулярным ориентации \mathbf{c} -директора на больших расстояниях от частицы. Ситуация кардинально изменяется, когда расстояние между дефектами становится достаточно большим (угол, под которым видны дефекты из центра частицы $\alpha > 80^\circ$). Наилучшее совпадение линий \mathbf{c} -директора с границей правой частицы наблюдается, когда она смещена к одному из дефектов. На рис. 5c дефекты расположены под тем же углом ($\alpha = 100^\circ$), что и в цепочке на рис. 2b. Частицы располагаются на близком расстоянии, ориентация димера относительно направления, соединяющего точечные дефекты частицы ($\varphi \approx 68^\circ$), близка к экспериментально наблюдаемой (рис. 2b). Таким образом, предложенный подход описания линейных структур, основанный на положении топологических дефектов, позволяет качественно объяснить основные особенности структуры и ориентации цепочек.

Оптические измерения не дают ответа на вопрос, существует ли реальный контакт между островами (рис. 2b, 3) или они находятся на малых расстояниях меньше 1 мкм. В любом случае возникает вопрос о стабильности таких структур по отношению к коалесценции. Причинами стабильности могут быть, например, короткодействующие капиллярные силы. Дело в том, что на границах каждого островка неиз-

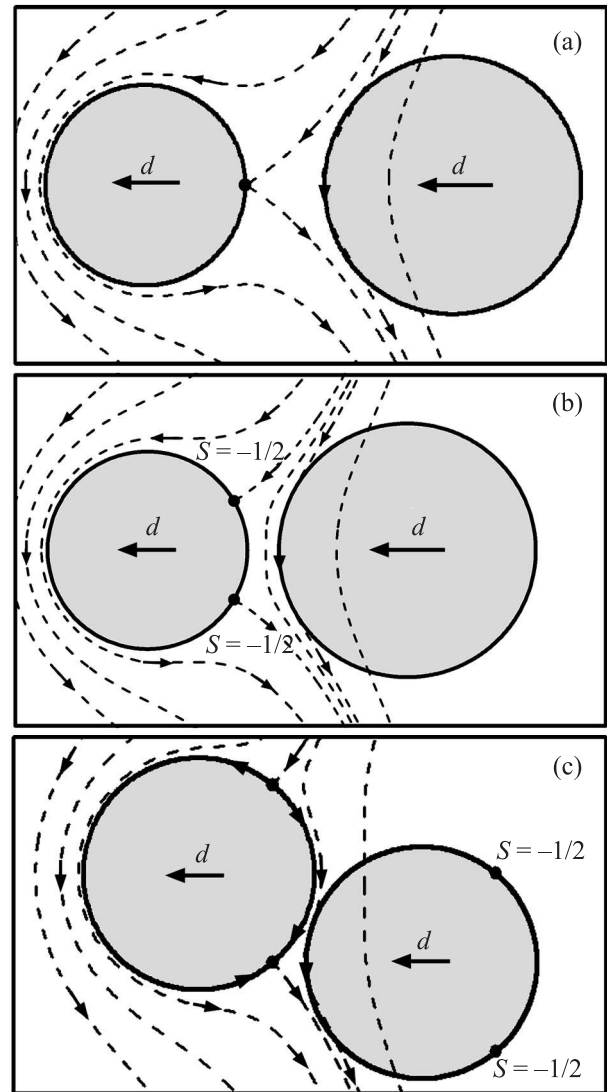


Рис. 5. (a) – Димер с топологическим дефектом $S = -1$ на границе одной из частиц. Пунктирными линиями показаны силовые линии \mathbf{c} -директора, рассчитанные для левой частицы. (b) – Димер с двумя дефектами на границе частицы. Угол между дефектами $\alpha = 60^\circ$. Расстояние между частицами уменьшилось по сравнению с расстоянием на рис. 1a. Ориентация димера осталась такой же, как на рис. 1a. Димеры на рис. (a) и (b) ориентированы перпендикулярно ориентации \mathbf{c} -директора вдали от частиц. (c) – Димер с двумя дефектами на границе частицы. Угол между дефектами $\alpha = 100^\circ$. Димер ориентирован под углом 68° по отношению к линии, соединяющей два точечных дефекта частицы

бежно возникают мениски (переходные области, согласующие разницу толщин, т.е. числа смектических слоев, в пленке и островке). Поскольку речь идет об одной и той же фазе одного и того же вещества, профиль мениска должен быть гладким (циркулярным) с некоторым радиусом кривизны R_i и, следовательно-

но, капиллярным давлением $P_i \sim \sigma/R_i$ (где σ – поверхностное натяжение на границе с воздухом). В обычных изотропных жидкостях при таком контакте могло бы произойти весьма быстрое слияние островков или капель с характерными временами, определяемыми вязкой R_i^2/η или вязко-капиллярной релаксацией $R_i/\eta\sigma$ (η – вязкость жидкости). Из-за слоистой структуры менисков и пленки такое слияние для смектиков требует или просачивания (перескок) молекул между слоями или флуктуационного возбуждения дислокационных петель. Оба типа процессов аналогичны образованию зародышей в метастабильной фазе при фазовых переходах первого рода. При достаточно большой (по сравнению с температурой) высоте энергетического барьера время жизни таких метастабильных островков может быть весьма большим.

Возможность образования цепочек из частиц со сверхмалыми расстояниями между ними может представлять интерес при создании нитей из проводящих частиц в нанопленках. Предложенный простой метод описания цепочечных структур может быть использован для моделирования самоорганизации в одномерные и двумерные структуры частиц различной формы, с различными граничными условиями для ориентации молекул на границе частица-нанопленка.

Исследования были частично поддержаны грантом РФФИ 16-29-11702.

1. P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, *Science* **275**, 1770 (1997).
2. T. C. Lubensky, D. Petthey, N. Currier, and H. Stark, *Phys. Rev. E* **57**, 610 (1998).

3. P. Poulin and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* **57**, 626 (1998).
4. P. Cluzeau, P. Poulin, G. Joly, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **63**, 031702 (2001).
5. P. V. Dolganov, E. I. Demikhov, V. K. Dolganov, B. M. Bolotin, and K. Krohn, *Eur. Phys. J. E* **12**, 593 (2003).
6. C. Völtz and R. Stannarius, *Phys. Rev. E* **70**, 061702 (2004).
7. P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, G. Joly, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Europhys. Lett.* **76**, 250 (2006).
8. P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **75**, 031706 (2007).
9. C. Bohley and R. Stannarius, *Soft Matter* **4**, 683 (2008).
10. P. V. Dolganov and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **90**, 062501 (2014).
11. D. Petthey, N. C. Lubensky, and D. R. Link, *Liq. Cryst.* **25**, 579 (1998).
12. P. V. Dolganov and V. K. Dolganov, *Phys. Rev. E* **73**, 041706 (2006).
13. K. S. Korolev and D. R. Nelson, *Phys. Rev. E* **77**, 051702 (2008).
14. P. Patrício, M. Tasinkevych, and M. M. Telo da Gama, *Eur. Phys. J. E* **7**, 117 (2002).
15. N. Tasinkevych, N. M. Silvestre, P. Patrício, and M. M. Telo da Gama, *Eur. Phys. J. E* **9**, 341 (2002).
16. П. В. Долганов, Б. М. Болотин, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 503 (2003).
17. P. Pieranski, L. Bieliard, J.-Ph. Tournelles, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumovlin, E. Rion, B. Jouvin, J.-P. Fenerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, and I. Kraus, *Physica A* **194**, 364 (1993).
18. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997).