Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 4, с. 214 – 219 © 2017 г. 25 августа

Коллапс островов в смектических свободно подвешенных нанопленках

*П. В. Долганов[+], Е. И. Кац[*1)], В. К. Долганов[+]*

[+]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 5 июля 2017 г.

Обнаружена нелинейная по времени стадия схлопывания (коллапса) островов в смектических свободно подвешенных нанопленках. Приготовлены и изучены острова большей толщины, чем нанопленка, которые внутри дислокационных петель неустойчивы, поскольку увеличивают энергию пленки. Такая неустойчивость приводит к уменьшению размера островов и завершается их схлопыванием (коллапсом). Экспериментально измерена зависимость от времени размера островов. Показано, что найденная зависимость согласуется с разработанной ранее теорией динамики дислокационных петель в смектических пленках с учетом диссипации энергии в самой пленке и в мениске. Также обнаружена нетривиальная динамическая связь между островами в пленке, напоминающая Оствальдовскую переконденсацию, хотя в наших экспериментах речь идет не о росте зародышей термодинамически стабильной фазы из метастабильного состояния системы (описываемой теорией Лифшица–Слезова в пленках), а о неравновесной кинетике неустойчивых островов, при которой гидродинамическое протекание через пленку приводит к уменьшению размеров одного острова и увеличению другого.

DOI: 10.7868/S0370274X17160056

Физика смектических свободно подвешенных пленок [1, 2] богата необычными явлениями и эффектами, связанными с их двумерной структурой. Свободно подвешенные пленки образованы дискретными смектическими слоями, параллельными поверхности пленки, которую можно изготовить толщиной от двух до нескольких тысяч молекулярных слоев. Двумерные свободно подвешенные нанопленки являются уникальными объектами физики конденсированного состояния. Наличие третьего измерения среды, в которой находится двумерная пленка, приводит к целому ряду нетривиальных явлений. Примером могут служить поперечные флуктуации (смещение в третье измерение) смектических слоев, приводящие в сочетании с поверхностным натяжением к неоднородному по толщине упорядочению и динамике слоев. "Мягкость материи" пленок, в которых структурное упорядочение образовано слабыми межслоевыми и слоевыми взаимодействиями, приводит к тому, что даже небольшое воздействие трехмерной среды может вызывать существенную трансформацию структуры и физических характеристик пленок.

Само существование пленок связано с упругим натяжением смектических слоев и с эффективной разностью давлений Δp между поверхностью пленки и воздухом. Еще одним нетривиальным следствием принадлежности смектических пленок к классу "мягкой материи" является связанное со смектическим порядком упругое взаимодействие поверхностей пленок [3–5], существенно зависящее от температуры и превосходящее взаимодействие поверхностей пленок, связанное с взаимодействием Ван-дер-Ваальса [6].

Наиболее наглядным проявлением наличия третьего измерения является возможность образования в пленках плоских включений – островов и "дырок" – участков пленки с большим и меньшим количеством смектических слоев. Стабильность или метастабильность включений, их исчезновение или рост с изменением числа смектических слоев в пленке зависит как от характеристик пленок, так и от взаимодействия с трехмерным окружением. В частности, образование "дырок" при высоких температурах приводит к одному из наиболее впечатляющих эффектов в физике свободно подвешенных пленок – к послойному утоньшению пленок и в конечном счете к их разрушению [7, 8]. Поведение плоских включений в пленках экспериментально и теоретически описывалось ранее в оригинальных статьях ведущих жидкокристаллических групп (Освальд и др. [9–14], Кларк и др. [15, 16], Станнариус и др. [2]), подробно обсуждалось в классических монографиях [17]. Однако целый ряд вопросов до настоящего времени остается

1)e-mail: efim.i.kats@gmail.com

не выяснен. В частности, эксперименты в смектиках A (SmA) проводились в основном на смектических "дырках". Поведение смектических островов может существенно отличаться, однако до настоящего времени в SmA оно систематически не исследовалось.

В настоящей работе изучено поведение смектических островов в SmA свободно подвешенных пленках. Динамика дислокационных петель, соединяющих остров с пленкой, приводит к коллапсу островов. Зависимость размера островов от времени может быть описана с учетом диссипации энергии в пленке и в мениске. При наличии двух островов в пленке обнаружена различная кинетика их размеров, которая напоминает Оствальдовскую переконденсацию [18], хотя в наших экспериментах речь идет не о росте зародыша термодинамически стабильной фазы из метастабильного состояния системы (описываемой теорией Лифшица–Слезова [19]), а о неравновесной кинетике неустойчивых островов, при которой гидродинамическое протекание через пленку приводит к уменьшению размеров одного острова и увеличению другого. В нашем случае стационарный режим достигается за счет баланса между изменением энергии взаимодействия поверхностей и давления (в пленке, острове и мениске) и вязкими напряжениями, возникающими при течении материала. Более того, ситуация отличается от таковой для динамики поры (области меньшей толщины, чем пленка). Последняя может как расти (для радиуса больше критического), так и убывать (коллапсировать) для радиуса меньше критического. Острова же (за исключением неравновесной ситуации в пленках) могут только коллапсировать.

Исследование трансформации островов проведено на свободно подвешенных пленках SmA жидкого кристалла 4-n-октилцианобифенил (8CB, Kingston Chemicals). В SmA жидком кристалле длинные оси молекул перпендикулярны плоскости слоев. Нанопленки толщиной от трех до десятка смектических слоев приготовляли в круглом конусообразном отверстии радиусом $r_m = 2.4$ мм в стеклянной пластине или в прямоугольной рамке с двумя подвижными сторонами. В круглом отверстии острова получали при приготовлении пленки или при прикосновении к ее поверхности тонким стержнем. В прямоугольной рамке смектические острова получали резким уменьшением зазора, в котором находится пленка. Материал пленки не успевал уйти в мениск и образовывал острова большей толщины, чем исходная пленка. Толщина пленки и островов определялась из измерений спектров отражения [20]. Ячейка с пленкой находилась внутри термостатирующего устройства. Наблюдение процесса трансформации островов, определение толщины пленок осуществляли с использованием микроскопа Olympus BX51, оборудованного цифровой камерой и спектрометром Avantes.

На рис. 1a, b приведены фотографии острова в пленке, толщиной $N = 7$ смектических слоев (разность толщин острова и пленки $m = 9$ смектических слоев). Остров имеет круглую форму, что минимизирует его энергию. Со временем размер острова уменьшается и остров исчезает. На рис. 2a, b представлена зависимость размера островов от времени, результаты показаны для двух типов островов, существенно отличающихся по толщине. В пленке толщиной $N = 8$ (см. рис. 2a) остров превосходит толщину пленки на 2 слоя (граница острова – дислокация с модулем вектора Бюргерса $|\mathbf{b}| = 2d$). В пленке толщиной 7 слоев (см. рис. 2b) остров превышает толщину пленки на 9 слоев ($m = 9$). Скорость уменьшения размера острова увеличивается с уменьшением его размера. В пленках одной и той же

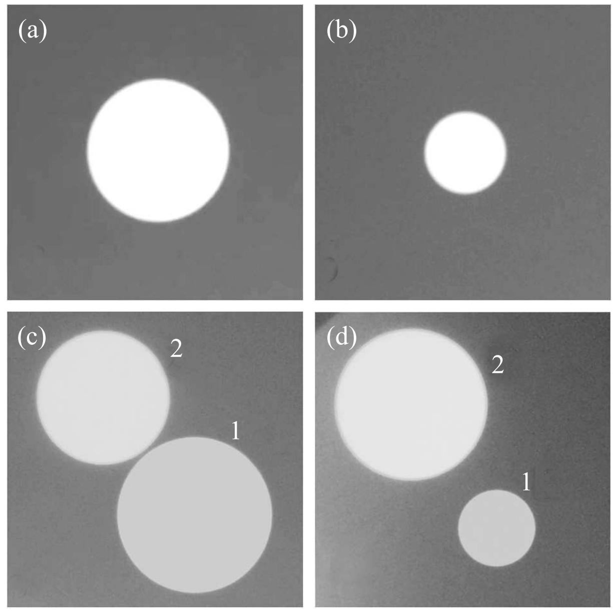

Рис. 1. (a, b) – Фотографии острова в пленке толщиной $N = 8$ смектических слоев с дислокационной петлей на границе острова с модулем вектора Бюргерса $m = 2$ смектических слоя. Со временем размер острова уменьшается. (c, d) – Фотографии двух островов в пленке толщиной $N = 3$ слоя: остров 1, $m = 5$, остров 2, $m = 16$. Размер более тонкого острова уменьшается, более толстого увеличивается. Фотография (b) сделана через 38 с после фото (a), фотография (d) через 40 с после фото (c). $T = 27\,^{\circ}$C. Горизонтальный размер фотографий 200 мкм (a, b), 319 мкм (c, d)

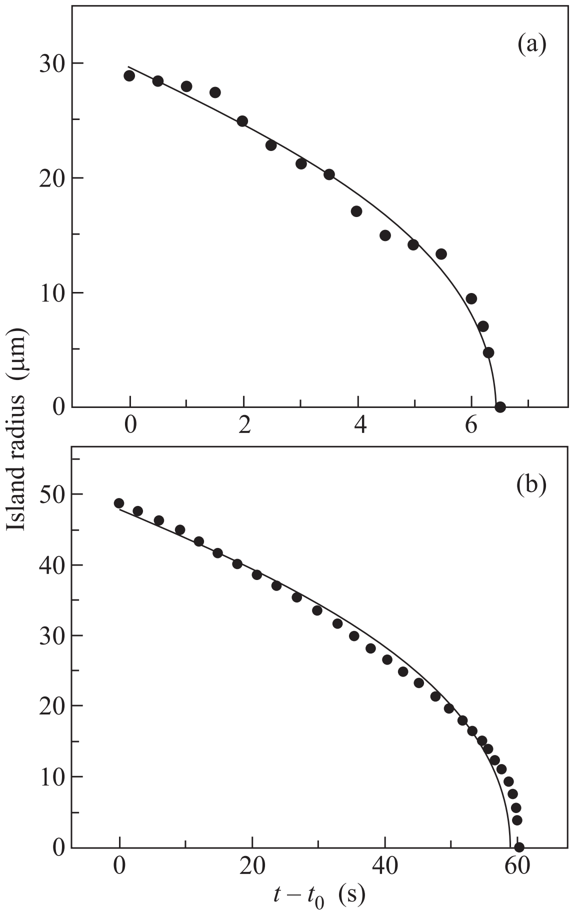

Рис. 2. Динамика изменения размера островов и их коллапс. (a) – $N = 8$, $m = 2$; (b) – $N = 7$, $m = 9$. Сплошные кривые – результат подгонки экспериментальных данных зависимостью (3). $T = 27\,^\circ$C. Время коллапса острова конечно вне зависимости от соотношения размера острова и критического радиуса дислокационной петли r_c, который определяется балансом энергии натяжения дислокации и сжимающих остров давлений от мениска и от поверхностных слоев в пленке

толщины для более толстых островов время, через которое происходит их коллапс, увеличивается.

Динамика дислокационных петель определяется многими факторами, в первую очередь размером вектора Бюргерса **b**, его знаком, характеристиками мениска [12, 14, 21]. Вогнутый мениск пленки создает разность давлений Δp между воздухом и материалом смектического мениска. Разность давлений определяется радиусом мениска R и поверхностной энергией γ между воздухом и пленкой через закон Лапласа (для цилиндрического профиля мениска) $\Delta p = \gamma/R$. Возможность существования плоской пленки вне мениска связана с тем, что упругость и сжимаемость смектических слоев компенсируют разность давлений Δp, передающуюся из мениска в пленку [14, 17]. Упругая энергия острова определяется значением Δp и его толщиной

$$E_I = S\Delta p(N+m)d,$$

где $S = \pi r^2$ – площадь острова, d – толщина смектического слоя, r – радиус острова, N – число слоев в пленке и $md = |\mathbf{b}|$ – модуль вектора Бюргерса.

Если пленка состоит из участков разной толщины, объемная энергия для них различается. Энергия взаимодействия поверхностей $f(Nd)$ также зависит от толщины и различна у пленки и острова. Краевая дислокация, соединяющая участки разной толщины (пленки и острова), вносит положительный вклад в энергию $E_D = 2\pi rE$, где E – линейное натяжение дислокации. Скорость изменения свободной энергии при изменении размера дислокационной петли имеет вид [17]:

$$dF/dt = \tag{1}$$

$$= 2\pi r\{md\gamma/R - [f(Nd) - f((N+m)d)] + E/r\}dr/dt.$$

В смектическом острове изменение избыточной энергии по сравнению с энергией пленки той же площади включает в себя вклады (см. (1)) от упругой энергии деформации слоев (первый член), разность энергии взаимодействия поверхностей в пленке и в острове (второй член), энергию дислокации (третий член).

При движении дислокации также возникает сила, связанная с вязкостью и направленная противоположно перемещению дислокационной петли. Изменение размеров острова и движение материала между островом и мениском сопровождается диссипацией энергии. Баланс между изменением энергии пленки в процессе движения дислокации и диссипацией энергии приводит к дифференциальному уравнению для дислокационной петли (скорости изменения радиуса острова) [14]:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{E\mu}{r_\mathrm{c}dm}\left(1 - \frac{r_\mathrm{c}}{r}\right), \tag{2}$$

где μ – подвижность дислокации, $r_\mathrm{c} = E/[-\Delta pmd + f(Nd) - f((N+m)d)]$ – критический радиус дислокационной петли.

Подвижность определяется сдвиговой вязкостью, параллельной слоям η и “проницаемостью” слоев γ_p, и именно протекание жидкого кристалла в области с толщиной $(\gamma_p\eta)^{1/2} \approx 10^{-7}$ см и определяет подвижность $\mu \sim (\gamma_p/\eta)^{1/2}$.

В модели Освальда и др. [13, 14] диссипация происходит не только в пленке, но и при течении вещества в мениске. Эффект зависит от числа дислокаций, участвующих в диссипации энергии в мениске. В условиях постоянства скорости движения (линейный режим коллапса) диссипация в мениске мала и динамика контролируется слоевой вязкостью. Разумеется, с помощью формул, приведенных выше, дислокацию рассматривают как материальную цепочку (аналогичную, например, полимеру), в то время как дислокация является просто одномерным сингулярным распределением поля смещений смектических слоев. Данное обстоятельство необходимо иметь в виду при анализе подвижности дислокационных петель или островов. При уменьшении размера дислокационной петли вещество из острова перемещается в мениск и может двигаться в мениске. В этом случае происходит перенормировка подвижности: $\mu' = \mu/(1 + C|m|r/r_m N)$, где второй член в знаменателе ответственен за диссипацию энергии в мениске, C – параметр, зависящий от толщины пленки [14, 22]. Отношение C/μ характеризует "проницаемость" мениска. Интегрирование уравнения (1) приводит к выражению [13, 14, 17] для времени эволюции размера острова:

$$t = \left(\frac{r_c^2 d|m|}{E\mu}\right)\left\{\left(1 + \frac{C|m|r_c}{r_m N}\right) \times \right.$$
$$\left. \times \left[\frac{r - r_i}{r_c} + \ln\left(\frac{r - r_c}{r_i - r_c}\right)\right] + C|m|\frac{r^2 - r_i^2}{2N r_m r_c}\right\}, \quad (3)$$

где r_i – начальный радиус острова. Следует отметить, что выражение (3) написано для случая круглой пленки, когда остров находится в ее середине. Вклад в диссипацию в пленке и мениске может изменяться, если остров находится вблизи мениска.

Прежде чем приступать к анализу результатов на основе существующих теоретических представлений, оценим вклад каждого слагаемого в (1). Величины $\Delta p = \gamma/R$ и Δf могут быть определены из измерений характеристик мениска. Энергия взаимодействия поверхностей в SmA была определена Освальдом и соавторами [14]. Энергия существенно уменьшается при увеличении толщины пленки. Для пленок толщиной 7 и 8 слоев разность энергии взаимодействия поверхностей пленки и острова превосходит Δpmd. Линейное натяжение элементарной дислокации E_0 порядка $9 \cdot 10^{-7}$ дин [12, 14]. Вклад второго члена из (2) в динамику коллапса островов может становиться существенным при $r < 10$ мкм. Знание величин N, m, r_m, r_c, C из наших измерений и литературных данных [14, 22] позволяет использовать выражение (3) для сопоставления с экспериментальной зависимостью $r(t)$. Подгоночным параметром служила подвижность дислокации μ. Сплошными линиями на рис. 2 показаны результаты подгонки. Подвижность $\mu \approx 3.4 \cdot 10^{-7}$ см^{2}с/г для пленки 8 слоев ($m = 2$). Следует отметить, что неопределенность в величине C [14, 22] может приводить к ошибке в величине μ порядка 20 %. Подвижность дислокационной петли зависит от количества материала, уходящего из острова в пленку при изменении его размера, и от толщины пленки $\mu = \mu_0/(1 - m/N)$ [17], где μ_0 – подвижность в толстой пленке ($N \gg m$). Полученное из данных для пленки $N = 8$, $m = 2$ значение $\mu_0 = 4.6 \cdot 10^{-7}$ см^{2}с/г согласуется с результатами измерений подвижности дислокации в толстых ($N > 100$) пленках, составившими $\mu_0 \approx 4.4 \cdot 10^{-7}$ см^{2}с/г [10, 14].

Аналогичная подгонка для пленки с островом большой толщины ($m > N$, см. рис. 2b) дает значение $\mu \approx 3.6 \cdot 10^{-7}$ см^{2}с/г. Соответствующая подгоночная кривая приведена на рис. 2b. Соотношение, связывающее μ в пленке конечной толщины и μ_0, получено для случая $m/N < 1$. Для островов с $m \geq N$ теория отсутствует. Сама по себе приведенная выше формула подразумевает достаточно плавное изменение коэффициента подвижности по толщине, что позволяет использовать локальное соотношение Стокса–Эйнштейна, учитывающее поправки к подвижности из-за конечного размера области течения. То же самое можно сказать о связи энергии натяжения элементарной дислокации E_0 с натяжением для дислокации с большим размером вектора Бюргерса $m \geq N$. Поэтому наши результаты для пленок с большим размером **b** следует рассматривать как предварительные, и необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования в этом направлении. Найденные нами зависимости $r(t)$ близки к диффузионному закону $r \sim (t)^{1/2}$. Отметим, что такая зависимость была получена при изучении утоньшения пленок без слоевого упорядочения [23].

Теория [13] предсказывает, что наличие нескольких близко расположенных островов может приводить к динамической связи между ними. Кардинальное изменение динамики обнаружено нами для двух находящихся в пленке островов (см. рис. 1c, d, $N = 3$, $m = 5$, остров 1 и $m = 16$, остров 2). Остров большего размера и меньшей толщины уменьшается в размере, в то время как более высокий остров увеличивается. На рис. 3 представлена зависимость объема островов $V_i = \pi r^2(N + m_i)d$ от времени. Результат можно интерпретировать как перекачку материала из одного острова в другой. Когда размер более низкого острова становится совсем малым, более высокий остров также начинает уменьшаться в размере, передавая материал в мениск. Обнаруженная динамическая связь размеров дислокационных петель похожа на предсказание теории Лифшица–

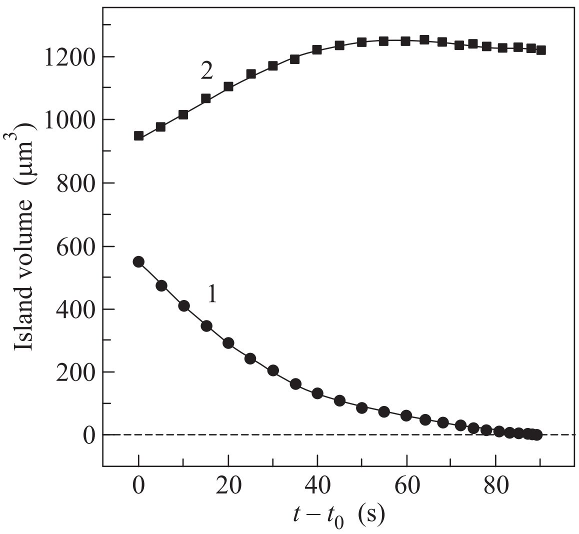

Рис. 3. Динамика изменения объема двух островов в пленке, при которой размер острова 1 уменьшается, размер острова 2 увеличивается (Оствальдовская переконденсация). $N = 3$, $m = 5$ (остров 1), $m = 16$ (остров 2)

Слезова Оствальдовской переконденсации, когда переконденсация происходит через пленку смектического жидкого кристалла [18, 19] (хотя физика явления совершенно другая). Следует ожидать более разнообразного поведения Оствальдовской переконденсации в пленках, чем в трехмерном случае (см., например, [24]). Если в случае трехмерных зародышей их размер характеризуется только критическим радиусом r_c, в пленках r_c зависит как от радиуса острова (“дырки”), так и от толщин пленки N и острова $N + m$. Само существование свободно подвешенных пленок связано с наличием рамки и мениска на ней. В этом смысле, по определению, пленка является открытой системой с возможностью обмена веществом между пленкой и мениском, который играет роль резервуара. Островки нарушают равновесие между пленкой и мениском и создают течение жидкого кристалла. Однако при наличии двух (или более) близко расположенных островов течение происходит не только в мениск, но и от одного острова к другому. Наши экспериментальные данные (см. рис. 3) указывают, что имеет место как перетекание материала между островами, так и во внешний мениск. На границе островов и пленки также существуют свои локальные мениски, и таким образом возникает и разность давлений $\Delta p \sim (r_1^{-1} - r_2^{-1})$, где r_1, r_2 – радиусы кривизны островов. Тогда поток массы жидкого кристалла J на расстояние L может быть оценен по закону Пуазейля:

$$J = \frac{\pi R_\mathrm{ch} \rho}{8\eta} \frac{\Delta p}{L}, \tag{4}$$

где R_ch – характерный размер канала, связывающего островки.

Конечно, реальная ситуация более сложная, так как кроме прямого переноса вещества между островами имеется еще и обмен через внешний мениск. Нельзя также исключить и наличие других островов (непарный обмен веществом). Для анализа общей ситуации необходимо знать функцию распределения островов по размерам $f(V_i, t)$. Через эту функцию выражается полное число островов $n(t) = \int_0^\infty f(V_i, t) dV_i$ и полный объем V всех островов, $V(t) = \int_0^\infty V_i f(V_i, t) dV_i$. Уравнение непрерывности

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial V_i}\left(\frac{dV_i}{dt} f\right) \tag{5}$$

(dV_i/dt – скорость изменения объема островов) допускает самоподобное решение $F(V_i, t) \sim t^y \varphi(V_i t^{-x})$, однако, чтобы найти решение в явном виде, необходимо дополнить это уравнение законом сохранения $dV/dt + dV_\mathrm{m}/dt = 0$, где V_m – объем мениска. В случае, когда изменением объема мениска можно пренебречь, поведение определяется только одним индексом x, который может быть найден, например, из экспериментальных данных. Такие особенности Оствальдовской переконденсации в пленках выходят за рамки нашей работы.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект # 16-29-11702.

1. P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J-P. Fénerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, and I. Kraus, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **194**, 364 (1993).
2. C. Bohley and R. Stannarius, Soft Matter **4**, 683 (2008).
3. F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, Phys. Rev. E **63**, 021705 (2001).
4. R. Jaquet and F. Schneider, Phys. Rev. E **67**, 021707 (2003).
5. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, J. Goly, V. K. Dolganov, and H. T. Nguyen, Phys. Rev. E **72**, 031713 (2005).
6. J. Israelachvili, *Interaction & Surface Forces*, 2nd ed., Academic, London (1992).
7. T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
8. E. I. Demikhov, V. K. Dolganov, and K. P. Meletov, Phys. Rev. E **52**, R1285 (1995).

9. J.-Ch. Géminard, R. Holyst, and P. Oswald, Phys. Rev. Lett. **78**, 1924 (1997).
10. J.-Ch. Géminard, C. Laroche, and P. Oswald, Phys. Rev. E **58**, 5923 (1998).
11. F. Picano, R. Holyst, and P. Oswald, Phys. Rev. E **62**, 3747 (2000).
12. A. Zyvocinski, F. Picano, P. Oswald, and J.-Ch. Géminard, Phys. Rev. E **62**, 8133 (2000).
13. P. Oswald, P. Pieranski, F. Picano, and R. Holyst, Phys. Rev. Lett. **88**, 015503 (2002).
14. P. Oswald, F. Picano, and F. Caillier, Phys. Rev. E **68**, 061701 (2003).
15. A. Pattanaporkratana, C. S. Park, J. E. Maclennan, and N. A. Clark, Ferroelectrics **310**, 131 (2004).
16. Z. H. Nguyen, C. S. Park, J. Pang, and N. A. Clark, PNAS **109**, 12873 (2012).
17. P. Oswald and P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, Taylor and Francis, Boca Raton (2005).
18. W. Z. Ostwald, Phys. Chem. **37**, 385 (1901).
19. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, ЖЭТФ **35**, 479 (1958).
20. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, N.Y. (1964).
21. J.-C. Loudet, P. V. Dolganov, P. Patricio, H. Saadaoui, and P. Cluzeau, Phys. Rev. Lett. **106**, 117802 (2011).
22. F. Caillier and P. Oswald, Phys. Rev. E **70**, 031704 (2004).
23. A. A. Sonin and D. Langevin, Europhys. Lett. **22**, 271 (1993).
24. A. Eremin, S. Baumgarten, K. Harth, and R. Stannarius, Phys. Rev. Lett. **107**, 268301 (2011).