Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 8, с. 539 – 544 © 2019 г. 25 октября

Коалесценция островов различной толщины в смектических нанопленках

П. В. Долганов[+], Н. С. Шуравин[+], 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 сентября 2019 г.
После переработки 6 сентября 2019 г.
Принята к публикации 6 сентября 2019 г.

В смектических нанопленках исследована коалесценция островов (участков большей толщины, чем смектическая нанопленка) различной толщины и радиальных размеров. Начальный этап коалесценции (объединение островов) имеет дислокационную природу и связан с изменением энергии дислокационных петель. Второй этап коалесценции с коллапсом одного из островов происходит с увеличением размеров другого острова. Проведенные оценки показывают, что определяющую роль на этом этапе играет изменение энергии дислокационных петель и взаимодействие поверхностей смектической нанопленки. В работе обнаружен также неожиданный эффект смещения центра масс пары островов в процессе коалесценции. Эффект связан с коллективной динамикой потоков вещества островов и смектической нанопленки.

DOI: 10.1134/S0370274X19200050

Коалесценция – одно из наиболее распространенных природных явлений, имеющее разнообразные технические приложения. Интерес фундаментальной физики к коалесценции связан с кардинальной трансформацией формы частиц, которая может происходить в результате различных физических механизмов движения вещества. Коалесценция относится к классу явлений, происходящих в системах со свободной поверхностью. Движущей силой коалесценции в наиболее простом случае слияния капель является поверхностное натяжение. Детальные экспериментальные и теоретические исследования коалесценции начались около 30 лет назад. Тогда же был получен ряд фундаментальных результатов, которые лежат в основе современных представлений о коалесценции. Хоппером [1, 2] была решена задача о коалесценции двух бесконечных цилиндров в вязком (Стоксовом) режиме. Уникальность этого результата в том, что были получены аналитические выражения, описывающие изменение формы на различных этапах трансформации структуры. Поскольку Хоппером рассматривалось движение жидкости в плоскости, перпендикулярной оси цилиндров, была фактически решена задача о двумерной (2D) коалесценции. Численные расчеты [3–6] для различных режимов коалесценции (вязкий, инерционный, так называемый инерционно лимитированный вязкий (*intertially limited viscous*)) также проводились, как правило, для 2D систем. В связи со сложностью расчетов широко применялся скейлинговый подход, хорошо зарекомендовавший себя в различных разделах физики [7–10]. Таким образом, большинство известных теоретических результатов получены для 2D систем, тогда как эксперименты в основном проводились на трехмерных (3D) каплях жидкости. Наиболее близкими к 2D геометрии являются эксперименты на свободно подвешенных смектических нанопленках [11]. Нанопленки образованы смектическими слоями, параллельными свободным поверхностям нанопленки. Исследования коалесценции смектических островов (участков большей толщины, чем нанопленка) показали перспективность изучения динамики 2D коалесценции с использованием смектических нанопленок [12, 13]. При исследовании коалесценции островов одинаковой толщины [12–14] могут быть использованы существующие теории, описывающие различные режимы коалесценции. Движущей силой коалесценции островов одинаковой толщины является линейное натяжение дислокации на границе островов и нанопленки. Существенно более сложные процессы происходят при коалесценции островов различной толщины [13]. Коалесценция включает в себя два существенно различных по динамике и механизму коалесценции этапа. При контакте толстого острова меньшего размера с тонким островом толстый остров “впрыгивает” в бо-

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

лее тонкий остров и затем “втягивает” в себя вещество тонкого острова, увеличиваясь в размерах [13]. Если тонкий остров меньше толстого по радиальным размерам, он растекается по границе толстого острова. Затем, как и в первом случае, толстый остров “втягивает” в себя вещество тонкого острова [13]. Сложность и необычность процессов, происходящих при коалесценции островов различной толщины, требует дальнейших экспериментальных исследований.

В настоящей работе в свободно подвешенных смектических нанопленках проведены исследования коалесценции островов различных размеров и толщин, количественно описана временная трансформация структур при коалесценции. Показано, что начальный этап коалесценции имеет дислокационную природу. Конечный этап коалесценции может происходить по-различному. Проведенные оценки показывают, что на этом этапе движущей силой коалесценции может быть как энергия дислокационных петель вокруг островов, так и взаимодействие поверхностей смектической нанопленки. Обнаружено не наблюдавшееся ранее существенное смещение центра масс пары островов на двух этапах коалесценции.

Исследование коалесценции островов проведено на нанопленках жидкого кристалла 4-n-октилцианобифенил (8CB, Kingston Chemicals), образующего смектическую A (SmA) фазу при комнатной температуре. Свободно подвешенные смектические нанопленки и острова в нанопленках приготовлялись по методике, описанной ранее [15, 16]. Исследовалась коалесценция в нанопленках толщиной меньше 10 смектических слоев. Толщина смектического слоя d около 3.17 нм [17]. Типичная толщина коалесцирующих островов была от порядка 10 до порядка 50 смектических слоев, радиус от 10 до 40 мкм. При исследованиях коалесценции нанопленка с островами находилась в термостатированной ячейке, позволяющей проводить оптические исследования. В измерениях использовался микроскоп Olympus BX51, оборудованный высокоскоростной видеокамерой Mikrotron EoSens. Типичная скорость съемки составляла 2500 кадров в секунду, пространственное разрешение порядка 0.7 мкм, размер кадра 396 × 264 мкм. После приготовления нанопленки с островами острова могли двигаться в ее плоскости вследствие диффузии слабых потоков воздуха в ячейке и приходить в соприкосновение. Как правило, в таком состоянии они могли находиться продолжительное время от десятка секунд до минут, прежде чем начиналась коалесценция.

Серия фотографий на рис. 1 демонстрирует типичные процессы коалесценции островов. Фотографии (a) и (g) на рис. 1 – контактирующие острова до начала коалесценции. Общая картина коалесценции, представленная на рис. 1, согласуется с описан-

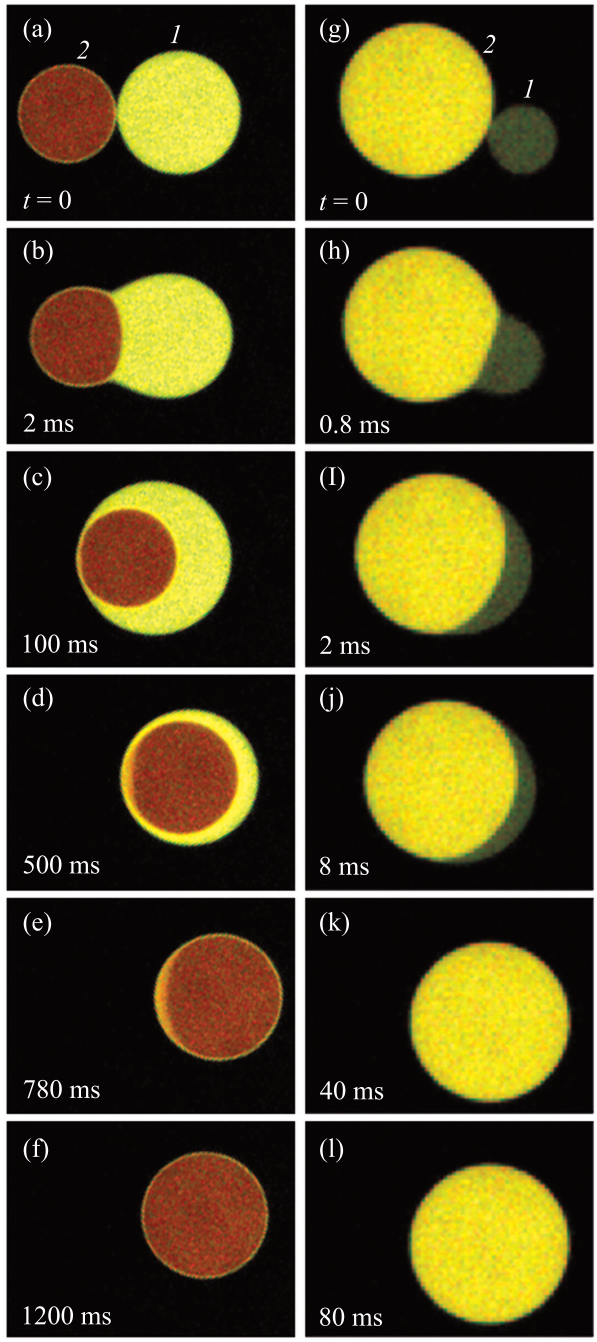

Рис. 1. (Цветной онлайн) Два акта (левая колонка (a)–(f) и правая (g)–(l)) слияния островов различной толщины в смектической нанопленке. Кадры (a) и (g) – острова до начала коалесценции. В конечном состоянии образуется остров однородной толщины. Фотографии сделаны в отраженном свете. Горизонтальный размер кадров 141 мкм (a)–(f), 92 мкм (g)–(l)

ной ранее [13]. Рисунок 1 иллюстрирует два акта коалесценции (левая колонка (a)–(f) и правая (g)–(l)) более тонкого острова 1 с толстым островом 2. На начальном этапе коалесценции более толстый остров 2 меньшего радиального размера "впрыгивает" в тонкий остров (b), (c). Затем толстый остров "поглощает" вещество более тонкого острова, увеличиваясь в размерах (фото (d)–(f)). Рисунок 1 g–l иллюстрирует коалесценцию тонкого острова меньших радиальных размеров 1 с толстым островом большего радиуса 2. Толстый остров не может полностью "впрыгнуть" в тонкий остров. На начальной стадии материал тонкого острова растекается вдоль границы толстого (фото (h)–(i)), затем толстый остров поглощает тонкий, увеличивая за счет этого свой радиус (фото (j)–(l)). На рисунке 2 приведены временные зависимости отношения большего размера пары коалесцирующих островов L к конечному диаметру острова D_e. Начальный этап коалесценции ("впрыгивание" толстого острова в тонкий) и поглощение толстым островом вещества тонкого острова характеризуются существенно различными временами. Соотношение времен зависит от относительной толщины островов и их размеров.

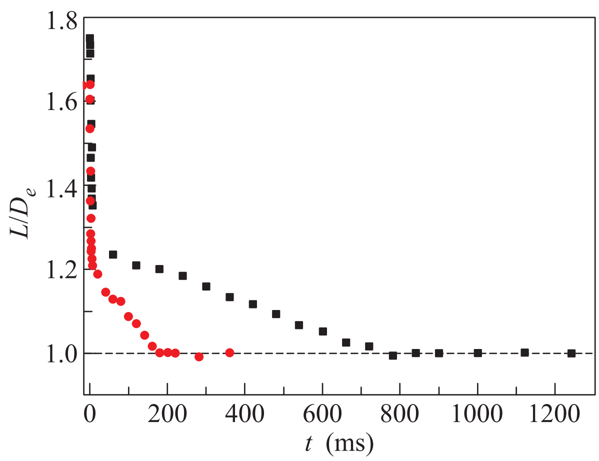

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость большего размера коалесцирующих островов L, нормированного на конечный диаметр острова D_e, от времени. Квадратами и кружками показаны результаты для двух актов коалесценции. Острова, образованные в результате коалесценции, имеют толщину, равную толщине более толстого исходного острова

Нами обнаружен процесс коалесценции островов, не наблюдавшийся ранее (рис. 3). На начальном этапе коалесценции, как и ранее наблюдалось, более толстый остров 2 "впрыгивает" в тонкий (рис. 3a, b). Однако второй этап коалесценции (рис. 3b–d) диаметрально противоположен описанному ранее. Коллапсирует не тонкий, а толстый остров, уменьшаясь в размерах и увеличивая радиус тонкого острова. Рассмотрим более подробно многообразие наблюдаемых явлений при коалесценции, причины первого и второго этапов коалесценции островов.

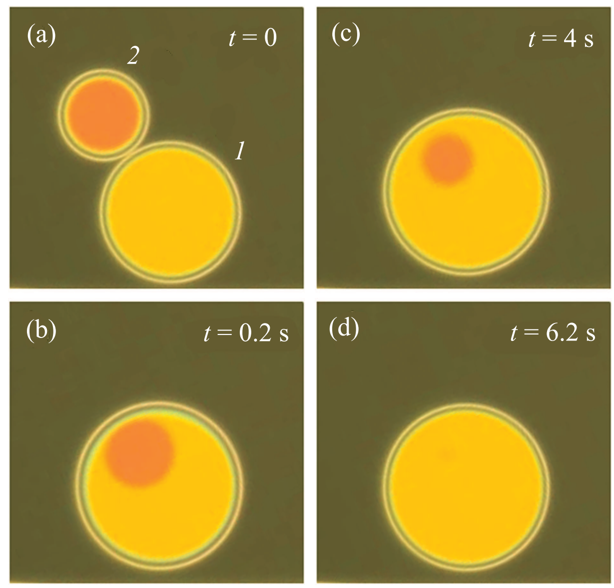

Рис. 3. (Цветной онлайн) Слияние островов различной толщины. На первом этапе более толстый остров 2 "впрыгивает" внутрь более тонкого острова 1. Затем более толстый остров уменьшается в размерах. В конечном состоянии образуется один остров однородной толщины, равной толщине исходного острова 1. Горизонтальный размер кадров 141 мкм

Свободно подвешенные смектические нанопленки являются уникальными 2D объектами, погруженными в 3D среду [18, 19]. Несмотря на кажущуюся простоту 2D коалесценции в нанопленках по сравнению с 3D системами, в них возможна существенно большая вариация геометрических и физических параметров системы по сравнению с 3D коалесценцией капель. Наличие третьего измерения может приводить к существенной модификации движущей силы и механизма коалесценции. Свободная энергия острова толщиной N слоев радиуса R в смектической нанопленке толщиной N_0 слоев может быть записана в следующем виде [20]:

$$F = 2\pi\gamma(N - N_0)R + \pi R^2 \Delta p N d + \pi R^2 f(Nd). \quad (1)$$

Первое слагаемое – энергия дислокационной петли, которая для краевых дислокаций пропорциональна вектору Бюргерса [20], второе слагаемое – упругая энергия, связанная с создаваемой мениском разностью давлений Δp в острове и окружающей среде, третье слагаемое – энергия взаимодействия поверхностей острова. γ – энергия единичной дислокации на единицу длины, $f(Nd)$ – энергия взаимодействия поверхностей на единицу площади ($f(Nd) < 0$). Рассмотрим коалесценцию тонкого острова толщиной N_1 слоев и радиуса R_1 с толстым островом толщиной $N_2 > N_1$ и радиуса R_2 в нанопленке толщиной N_0 слоев. В результате коалесценции образуется один остров толщиной N_2 или N_1.

Первый этап коалесценции: толстый остров "впрыгивает" в тонкий. Обозначим $\Delta F^{(1)}$ разность энергии конечного и начального состояний на первом этапе коалесценции. $\Delta F^{(1)}$ состоит из трех слагаемых $\Delta F^{(1)} = \Delta F_1^{(1)} + \Delta F_2^{(1)} + \Delta F_3^{(1)}$, соответствующих трем слагаемым в уравнении (1). На первом (быстром) этапе коалесценции можно считать, что площадь островов и их объем не изменились. В этом случае $\Delta F_2^{(1)} = 0$ и $\Delta F_3^{(1)} = 0$ и изменения энергии связаны с первым слагаемым в (1):

$$\Delta F^{(1)} = 2\pi\gamma(N_1 - N_0)\left(\sqrt{R_1^2 + R_2^2} - (R_1 + R_2)\right). \tag{2}$$

$\Delta F^{(1)} < 0$ и первый этап коалесценции связан с уменьшением энергии дислокационных петель при "впрыгивании" толстого острова в тонкий.

Второй этап коалесценции: коллапс тонкого или толстого острова. На втором этапе ситуация более сложная. Изменение энергии на втором этапе $\Delta F^{(2)} = \Delta F_1^{(2)} + \Delta F_2^{(2)} + \Delta F_3^{(2)}$. Рассмотрим сначала ситуацию, когда коллапсирует тонкий остров. При дислокационном механизме коллапса получим для $\Delta F_1^{(2)}$:

$$\Delta F_1^{(2)} = 2\pi\gamma[(R_1^2(N_1 - N_0)(N_2 - N_0) + R_2^2(N_2 - N_0)^2)^{1/2} - \\ - ((R_1^2 + R_2^2)^{1/2}(N_1 - N_0) + R_2(N_2 - N_1))], \tag{3}$$

где первое слагаемое – энергия конечного состояния, последние два – энергия начального состояния. $\Delta F_1^{(2)} > 0$, что можно легко увидеть, вычислив разность квадратов конечной и начальной энергии: $4\pi^2\gamma^2(N_1 - N_0)(N_2 - N_1)(\sqrt{R_1^2 + R_2^2} - R_2)^2$. Таким образом, дислокационные петли способствуют коалесценции островов на первом этапе и препятствуют трансформации структур (образованию острова однородной толщины) на втором этапе. Второе слагаемое в $\Delta F^{(2)}$, как и на первом этапе коалесценции, равно нулю, $\Delta F_2^{(2)} = 0$. Взаимодействие поверхностей (третье слагаемое в (1)) существенно уменьшается с увеличением толщины пленок. Поскольку толщина островов заметно превосходит толщину пленки, вкладом в $\Delta F_3^{(2)}$ от островов можно пренебречь и учитывать только изменение энергии из-за изменения площади нанопленки толщиной N_0

$$\Delta F_3^{(2)} = \pi f(N_0 d) R_1^2 (N_2 - N_1)/(N_2 - N_0). \tag{4}$$

Взаимодействие поверхностей уменьшает энергию пленки ($\Delta F_3^{(2)} < 0$) и для тонких пленок может быть по абсолютной величине значительным [20, 21]. Отметим, что дислокация с большой величиной вектора Бюргерса $\mathbf{b}$ может трансформироваться в две дисклинации противоположного знака [20] с силой $\pm 1/2$, что уменьшает энергию. При образовании дисклинаций следует ожидать более слабую, чем линейная, зависимость от $|\mathbf{b}|$. Это приведет к уменьшению энергии $\Delta F_1^{(2)}$ по сравнению с (3). Из проведенного анализа второй стадии коалесценции островов можно заключить, что втягивание материала тонкого острова в толстый может быть связано с взаимодействием поверхностей пленок и нелинейной зависимостью энергии дисклинаций от модуля вектора Бюргерса.

Рассмотрим теперь причину коллапса толстого острова (рис. 3). При дислокационном механизме коллапса для $\Delta F_1^{(2)}$ получим:

$$\Delta F_1^{(2)} = 2\pi\gamma[(R_1^2(N_1 - N_0)^2 + R_2^2(N_2 - N_0)(N_1 - N_0))^{1/2} - \\ - ((R_1^2 + R_2^2)^{1/2}(N_1 - N_0) + R_2(N_2 - N_1))], \tag{5}$$

где первое слагаемое, как и раньше, – энергия конечного состояния, последние два – энергия начального состояния. $\Delta F_1^{(2)} < 0$, что также можно видеть, вычислив разность квадратов этих энергий: $4\pi^2\gamma^2 R_2(N_2 - N_1)((R_2 - 2\sqrt{R_1^2 + R_2^2})(N_1 - N_0) - R_2(N_2 - N_1))$. Изменение энергии взаимодействия поверхностей в данном случае положительно: $\Delta F_3^{(2)} = -\pi f(N_0 d) R_2^2 (N_2 - N_1)/(N_1 - N_0)$. Таким образом, дислокационные петли способствуют аннигиляции толстого острова, взаимодействие поверхностей препятствует ей. Из проведенного анализа следует, что два различных механизма коалесценции на втором этапе могут быть связаны с конкуренцией энергии дислокационных петель и взаимодействия поверхностей смектической нанопленки.

Смещение центра масс островов при их коалесценции. Коалесценция приводит к нетривиальному эффекту смещения центра масс островов. Это непосредственно видно из серии фотографий на рис. 1. Без учета окружающей острова среды при прямом взаимодействии двух островов их центр масс должен оставаться на месте. Его смещение должно быть связано с взаимодействием островов с нанопленкой и окружающим воздухом. На рисунке 4 приведено смещение центра масс пары островов от времени при коллапсе тонкого острова. Два этапа коалесценции характеризуются различной зависимостью смещения от времени. На первом этапе скорость смещения центра масс большая. Второй этап (поглощение толстым островом материала более тонкого острова), как правило, более продолжителен. В конце второго этапа иногда наблюдалось смещение центра масс в обратную сторону (рис. 4). В настоящее время не существует теоретического описания движения частиц в двумерной нанопленке, перемещение которых связано с энергией дислокаций, взаимодействием поверхностей или с переконденсацией.

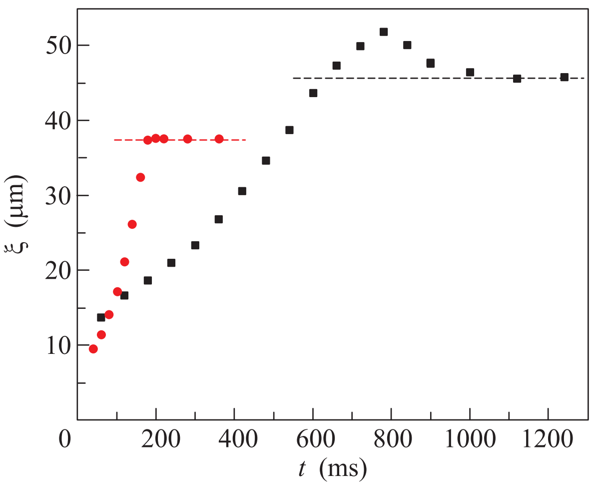

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость смещения центра масс пары коалесцирующих островов от времени. В ряде случаев на финальном этапе процесса наблюдалось смещение центра масс в обратном направлении (кадры (e)–(f), рис. 1; квадраты, рис. 4). Острова, образованные в результате коалесценции, имеют толщину, равную толщине более толстого исходного острова

В SmA нанопленках смектические слои могут скользить друг относительно друга благодаря малому сцеплению между слоями. Однако существующее сцепление приводит к динамической связи между островами через смектическую нанопленку. Коалесценция островов вызывает не только движение потоков вещества в нанопленке, но и коллективную динамику как коалесцирующих, так и соседних с ними островов (рис. 5). На рисунке 5b приведена фотография пленки до коалесценции островов 1 и 2, положение островов после коалесценции показано светлыми окружностями. Крестиками показано положение центра масс островов 1 и 2 до коалесценции (темный крестик) и острова 3, образовавшегося в результате коалесценции (светлый крестик). Смещение центра масс коалесцирующих островов (светлая стрелка) приводит к движению соседних, более мелких островов (темные стрелки). Фотографии и светлые окружности на рис. 5a, c показывают положение островов до начала (a) и после окончания коалесценции

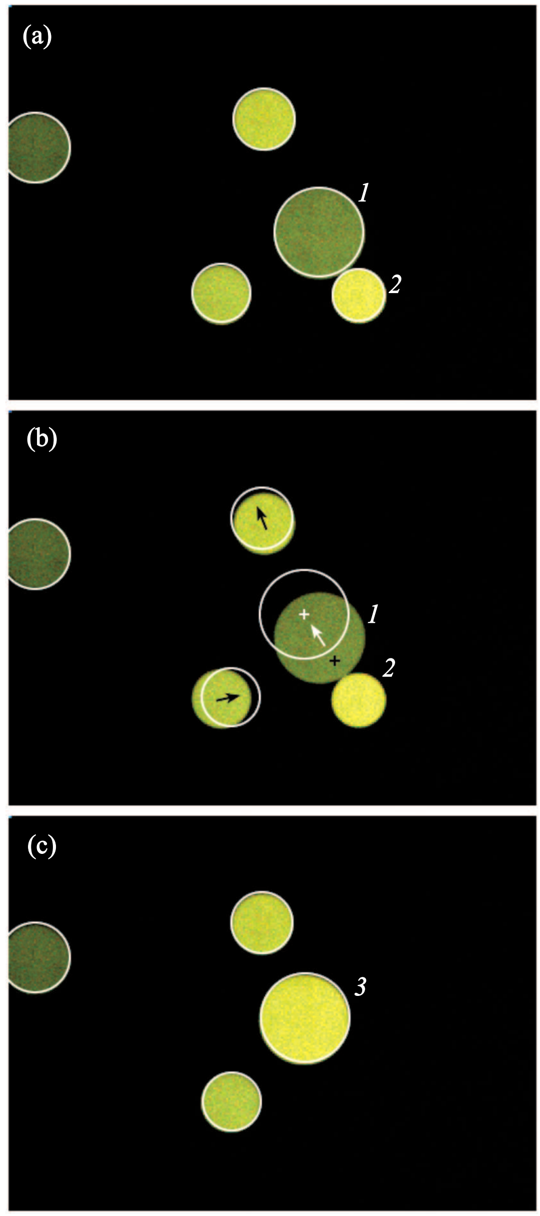

Рис. 5. (Цветной онлайн) Острова 1 и 2 коалесцируют с образованием острова 3. Фотографии пленки с островами, сделанные с промежутком 180 мс: до начала коалесценции (a), непосредственно перед началом коалесценции островов 1 и 2 (b), после окончания коалесценции (c). Светлыми окружностями на рис. (a)–(c) показаны положения островов через 180 мс после момента времени, когда сделано фото. Крестиками на (b) показано положение центра масс островов 1 и 2 до коалесценции (темный крестик) и острова 3 (светлый крестик). Образующийся в результате коалесценции остров 3 имеет толщину, равную толщине более толстого острова 2. Горизонтальный размер кадров 354 мкм

(c), через тот же промежуток времени (180 мс), что и на рисунке (b). Видно, что движение двух небольших островов связано именно с коалесценцией островов 1 и 2. Существенный поток вещества охватывает значительный участок нанопленки. Только остров, находящийся на большом расстоянии (левый на рис. 5) не смещается при коалесценции. Острова, расположенные вдоль направления смещения двух коалесцирующих островов 1 и 2, движутся в направлении, совпадающем с направлением движения центра масс коалесцирующих островов. Частицы по бокам от коалесцирующих островов движутся в направлении, откуда уходят коалесцирующие острова. Естественно, что общая величина количества движения в островах, нанопленке и окружающем пленку воздухе должна сохраняться.

Анализ коалесценции островов различной толщины в смектических пленках показывает, что начальный этап коалесценции имеет дислокационную природу. Образование на конечном этапе коалесценции более толстого или тонкого острова связано с конкуренцией энергии дислокационных петель и взаимодействия поверхностей в смектической нанопленке. Формирование мениска между островом и пленкой, между островами может оказывать влияние на скорость коллапса островов. Нами наблюдался необычный эффект смещения центра масс островов, связанный с их взаимодействием с окружающей средой. Детальный анализ коалесценции и механизмов движения вещества в нанопленке и островах будет проведен в дальнейшем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант # 18-12-00108.

1. R. W. Hopper, J. Am. Ceram. Soc. (Commun.) **67**, C-262 (1984).
2. R. W. Hopper, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 2947 (1993).
3. H. K. Kuiken, J. Fluid Mech. **214**, 503 (1990).
4. J. Eggers, J. R. Lister, and H. A. Stone, J. Fluid Mech. **401**, 293 (1999).
5. J. D. Paulsen, Phys. Rev. E **88**, 063010 (2013).
6. J. E. Sprittles and Y. D. Shikhmurzaev, Phys. Rev. E **89**, 063008 (2014).
7. M. Wu, T. Cubaud, and C. Ho, Phys. Fluids **16**, L51 (2004).
8. W. Yao, H. J. Maris, P. Pennington, and G. M. Seidel, Phys. Rev. E **71**, 016309 (2005).
9. J. C. Burton and P. Taborek, Phys. Rev. Lett. **98**, 224502 (2007).
10. C. R. Anthony, P. M. Kamat, S. S. Thete, J. P. Munro, J. R. Lister, and M. T. Harris, Phys. Rev. Fluids **2**, 083601 (2017).
11. P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tourellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, J.-P. Palaric, J. Hueving, B. Cartier, and I. Kraus, Physica A **194**, 364 (1993).
12. D. H. Nguyen, *Smectic Liquid Crystal Freely Suspended Films: Testing Beds for the Physics in Thin Membranes*, Ph. D. dissertation, University of Colorado, Boulder (2011); https://scholar.colorado.edu/phys_gradetds/41.
13. R. Stannarius and K. Harth, *Inclusions in freely suspended smectic films*, in *Liquid Crystals with Nano and Microparticles*, ed. by J. P. F. Lagerwal and G. Scalia, World Scientific, Singapore (2017).
14. N. S. Shuravin, P. V. Dolganov, and V. K. Dolganov, Phys. Rev. E **99**, 062702 (2019).
15. P. V. Dolganov, N. S. Shuravin, and A. Fukuda, Phys. Rev. E **93**, 032704 (2016).
16. П. В. Долганов, Е. И. Кац, В. К. Долганов, Письма в ЖЭТФ **106**, 214 (2017).
17. D. Davidov, C. R. Safinya, M. Kaplan, S. S. Danar, and R. Schaetzing, Phys. Rev. B **19**, 1657 (1979).
18. E. I. Kats and V. V. Lebedev, Phys. Rev. B **89**, 125433 (2014).
19. F. R. Klinkhamer and G. E. Volovik, Pis'ma v ZhETF **103**, 711 (2016).
20. P. Oswald and P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, Taylor and Francis, Boca Raton (2005).
21. F. Picano, P. Oswald, and E. I. Kats, Phys. Rev. E **63**, 021705 (2001).