

## Ориентационные дефекты в свободно подвешенных смектических $C$ пленках

П. В. Долганов, Б. М. Болотин<sup>+</sup>

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>+</sup> Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ, 107076 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 марта 2003 г.

Исследованы линейные ориентационные дефекты ( $2\pi$ - и  $\pi$ -стенки) в тонких свободно подвешенных пленках смектика  $C$  в магнитном поле. Определены упругие константы продольного и поперечного изгибов, ориентационная вязкость двумерного поля с-директора. Установлено, что структура стенок кардинально трансформируется при изменении полярного и азимутального углов ориентации магнитного поля в образце. Последнее связано с анизотропией ориентационной упругости с-директора.

PACS: 61.30.Jf, 82.70.Dd

В пленках наклонных смектических жидких кристаллов спонтанно или под действием внешнего поля образуются различного типа линейные и точечные дефекты [1–6]. Удобным объектом исследования дефектов являются тонкие (2–100 молекулярных слоев) свободно подвешенные пленки [7]. Эти пленки состоят из строго определенного числа смектических слоев, параллельных свободной поверхности. В смектических  $C$  ( $SmC$ ) жидких кристаллах средняя ориентация длинных осей молекул,  $\mathbf{n}$ -директор (рис.1а), наклонена на угол  $\theta$  по отношению к нормали смектического слоя  $\mathbf{z}$ .

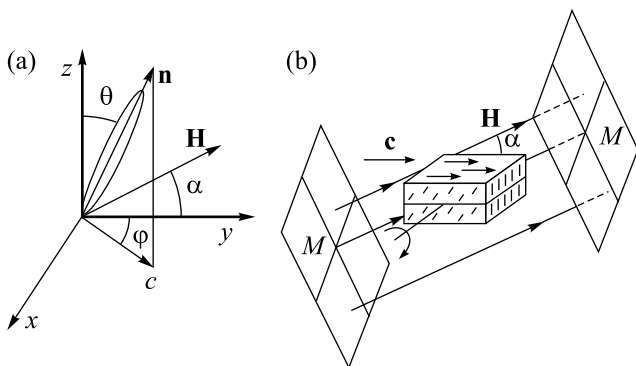


Рис.1. В  $SmC$  структуре  $\mathbf{n}$ -директор (а) наклонен на угол  $\theta$  по отношению к нормали смектического слоя  $z$ . Азимутальная ориентация молекул в плоскости слоя  $(xy)$  описывается углом  $\varphi$  или направлением с-директора. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  параллельно плоскости  $yz$  и составляет угол  $\alpha$  со смектическим слоем. Направление с-директора в ориентированном магнитным полем образце показано стрелками (б). Угол  $\alpha$  мог изменяться поворотом как магнитов ( $M$ ), так и пленки вокруг оси  $x$

Проекция  $\mathbf{n}$ -директора на плоскость смектического слоя формирует двумерное (2D) поле молекулярных ориентаций, которое может быть описано 2D единичным вектором  $\mathbf{c}(xy)$ , так называемым с-директором [8, 9]. Дефекты в плоскости смектических слоев образуются в результате ориентационной модуляции поля с-директора. До настоящего времени исследования дефектов проводились в основном в полярных пленках, ориентированных электрическим полем, или в неориентированных образцах.

В настоящей работе проведены исследования линейных ориентационных дефектов в свободно подвешенных пленках в магнитном поле. Использование магнитного поля позволило исследовать неполярные  $SmC$  и наблюдать линейные дефекты ( $\pi$ -стенки), не образующиеся в полярных структурах в электрическом поле. Обнаружено, что структура  $2\pi$ -стенки существенно зависит от ее ориентации по отношению к направлению магнитного поля, что связано с анизотропией ориентационной упругой энергии поля с-директора. Определены в неполярных  $SmC$  пленках величины упругих констант как продольного, так и поперечного изгибов поля с-директора.

Измерения проведены на свободно подвешенных пленках  $SmC$  жидкого кристалла 4-гексил-4'-гексилокси-2'-гидроксибензальанилин. В объемном образце  $SmC$  фаза наблюдается в интервале  $39.8$ – $80.4$  °C. Свободно подвешенные пленки готовились в круглом отверстии диаметром 3 мм в тонкой стеклянной пластине. После приготовления пленка состояла из участков разной толщины. Выдержка образца в  $SmC$  фазе в течение часа приводила, как правило, к гомогенизации толщины. Измерения проводились на пленках со строго опре-

деленным числом смектических слоев. Число слоев  $N$  определялось из измерений спектров оптического отражения от пленки [10]. Направление магнитного поля относительно плоскости пленки (полярный угол  $\alpha$ ) могло быть изменено поворотом как образца, так и магнитного поля в плоскости  $yz$  (рис.1b). Образцы помещались в термостатированную ячейку. Изображение дефектов регистрировалось в отраженном поляризованном свете с использованием оптического микроскопа и CCD камеры.

Приведем вначале качественное описание линейных и точечных дефектов, наблюдающихся в пленках в магнитном поле (рис.2). На изображениях, получаемых в скрещенных поляризаторах, при переходе через одну светлую полосу с-директор непрерывно поворачивается на  $90^\circ$ , то есть линейные дефекты на рис.2a,b с двумя и четырьмя полосами – соответственно  $\pi$ - и  $2\pi$ -стенки. Ориентация  $\mathbf{c}(xy) = [\sin \varphi(xy), \cos \varphi(xy)]$  вблизи точечных топологических дефектов (рис.2c) изменяется на угол [8, 9]

$$\oint \nabla_i \varphi dr_i = 2\pi s \quad (1)$$

при обходе вокруг дефекта по замкнутой петле против часовой стрелки, где  $s$  – топологический заряд,  $i = x, y$ . В SmC фазе  $s = \pm 1$ , дефекты с большим топологическим зарядом энергетически менее выгодны и диссоциируют на дефекты с единичным зарядом. Наблюдения при различных ориентациях топологических дефектов в скрещенных поляризаторах показали, что два точечных топологических дефекта (рис.2c) имеют топологические заряды, равные  $s = +1$  (левый дефект) и  $s = -1$  (правый дефект), конфигурация поля с-директора в топологическом дефекте  $+1$  круговая (поворот против часовой стрелки). В поле одиночные топологические дефекты притягиваются к границе пленки, что минимизирует ее энергию. Дефекты с топологическими зарядами разного знака (рис.2c) притягиваются друг к другу и аннигилируют, как и в отсутствие поля [2]. Линейные замкнутые дефекты из-за эффективного линейного натяжения стягиваются в кольцо (рис.2d) и также аннигилируют. Линейные дефекты, концы которых закреплены на противоположных границах пленки, остаются в образце. Как мы видим, в смектических пленках в магнитном поле могут образовываться как  $\pi$ -, так и  $2\pi$ -стенки (рис.2). Это отличает рассматриваемую систему от других. Так, например, в электрическом поле в полярных смектических пленках образуются только  $2\pi$ -стенки, в нематиках в магнитном поле – только  $\pi$ -стенки [8, 9].

Взаимодействие между ориентационным порядком и магнитным полем  $\mathbf{H}$  описывается плотностью магнитной энергии  $-1/2\chi_a(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2$ , где  $\chi_a$  – магнитная анизотропия [8, 9]. Упругая энергия ориентационного поля  $\mathbf{c}(xy)$  тонкой SmC пленки, находящейся во внешнем магнитном поле, в геометрии рис.1 имеет вид

$$F = F_0 + \frac{h}{2} \int [K_s(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + K_b(\nabla \times \mathbf{c})^2 - \chi_a H^2 (A_1 \cos \varphi + A_2 \cos 2\varphi)] dx dy, \quad (2)$$

где  $h$  – толщина пленки,  $K_s$  и  $K_b$  – 2D упругие константы поперечного (splay) и продольного (bend) изгиба с-директора [11].  $F_0$  – свободная энергия, не зависящая от  $\varphi$ . Последние два члена в правой части (2) описывают магнитную энергию:  $A_1 = 1/2 \sin 2\theta \sin 2\alpha$ ,  $A_2 = 1/2 \sin^2 \theta \cos^2 \alpha$ , где  $\alpha$  – угол между магнитным полем и плоскостью пленки. Периодичность магнитной энергии в  $2\pi$  при  $\alpha \neq 0$  и в  $\pi$  при  $\alpha = 0$  должна привести к возникновению соответственно  $2\pi$ - и  $\pi$ -стенок. Величина  $\varphi(x, y)$  находится путем минимизации свободной энергии (2). В общем случае при  $K_s \neq K_b$  решение не удается записать в аналитическом виде. Для того, чтобы продемонстрировать характерные черты поведения  $\varphi$  в магнитном поле, положим  $K_s = K_b = K$ . Одноконстантное приближение использовалось ранее для описания линейных и концентрических  $2\pi$ -солитонов в полярных пленках, находящихся во внешнем электрическом поле [1, 12]. В отличие от случая электрического поля минимизация (2) дает пространственно-одномерные солитонные решения двух типов:

$$\varphi = \mp 2 \arctg [D/\text{sh}(Bx/\xi)], \quad \alpha \neq 0, \quad (3)$$

$$\varphi = \pm 2 \arctg [\exp(Bx/\xi)], \quad \alpha = 0, \quad (4)$$

где  $\xi = (K/\chi_a H^2)^{1/2}$  – магнитная длина когерентности,  $B^2 = \sin \theta \cos \alpha \sin(\theta + \alpha)$ ,  $D^2 = \sin(\theta + \alpha)/\cos \theta \sin \alpha$ . Выражение (3) описывает  $2\pi$ -стенку, (4) –  $\pi$ -стенку,  $x$  отсчитывается от центра стенки. Полуширина  $2\pi$ -стенки  $w$ , то есть расстояние между точками, где направление с-директора изменяется от  $\pi/2$  до  $3\pi/2$ , пропорциональна  $\xi$  и логарифмически расходится при уменьшении  $\alpha$ :

$$w = 2\xi/B \ln \left( \sqrt{1 + D^2} + D \right). \quad (5)$$

При  $w \gg \xi$  в окрестностях  $\pi/2$  и  $3\pi/2$  уравнение  $2\pi$ -стенки приобретает вид  $\varphi \approx \pm 2 \arctg \{ \exp [B(w/2 + x)/\xi] \}$ , где знак плюс в

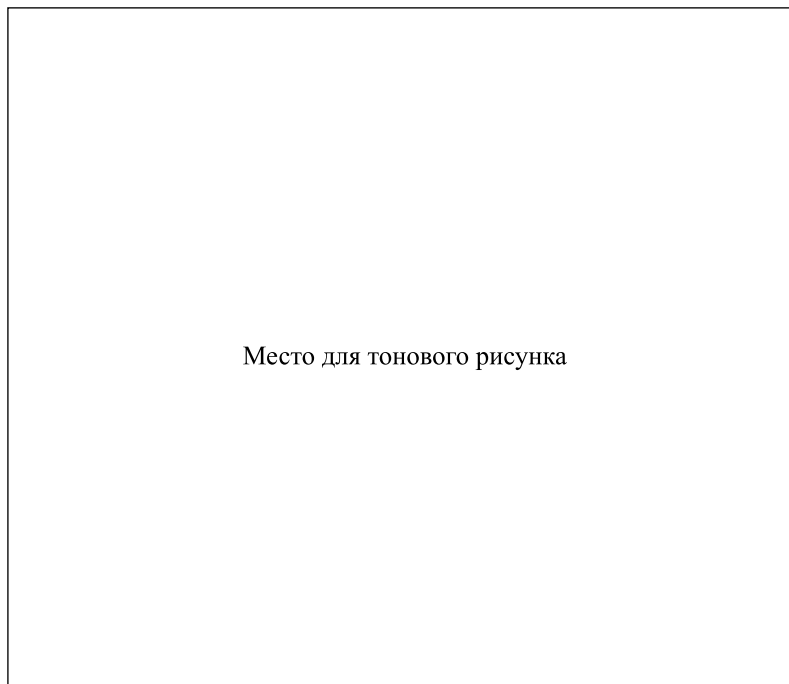


Рис.2. Дисклинационные стенки (a), (b), (d) и точечные топологические дефекты (c) в магнитном поле. Изображения получены в отраженном свете при скрещенных поляризаторе и анализаторе. Линейные  $\pi$  (a) и  $2\pi$  (b) стенки наблюдаются соответственно при ориентации магнитного поля в плоскости пленки ( $\alpha = 0$ ) и при наклонном магнитном поле ( $\alpha \neq 0$ ). Горизонтальный размер изображений  $L = 825$  мкм,  $H = 3.3$  кЭ (a), (b), (d). Пара точечных топологических дефектов (c) разного знака:  $+1$  (левый дефект) и  $-1$  (правый дефект).  $H = 1.1$  кЭ,  $L = 760$  мкм. Аннигиляция замкнутой дисклинационной петли (d)

экспоненте берется при  $x < 0$  и  $-$  при  $x > 0$ . Из сопоставления с (4) видно, что при уширении  $2\pi$ -стенка трансформируется в две  $\pi$ -стенки, каждая из которых остается узкой. Такая трансформация нами наблюдалась экспериментально. На рис.3а приведены фотографии  $2\pi$ -стенки при различном наклоне магнитного поля. Угловая зависимость полуширины показана на рис.3б. Расширение  $2\pi$ -стенки происходит в основном за счет ее центральной части. При малом угле наклона  $2\pi$ -стенка расходится на две слабо взаимодействующие  $\pi$ -стенки. Из данных рис.3б может быть определена ориентационная упругость  $K$ . Однако в действительности ситуация более сложная. Структура стенки в одноконстантном приближении не должна зависеть от азимутального направления магнитного поля. На рис.4 приведены фото  $2\pi$ -стенки при ее ориентации, перпендикулярной магнитному полю (a), и когда проекция  $\mathbf{H}$  на плоскость пленки  $\mathbf{H}_y$  параллельна стенке (b). Структуры стенок существенно отличаются, что свидетельствует о том, что одноконстантное приближение, обычно используемое для их описания, является слишком грубым.

Необходимость учета различия упругих констант для описания структуры стенок требует использования более сложной процедуры нахождения  $\varphi(x, y)$ , чем ранее использовалась в литературе для описания  $2\pi$ -стенок. Первые производные  $\varphi'_{x,y}$  в аналитическом виде найдены из уравнения Эйлера, получающегося при минимизации функционала свободной энергии (2):

$$\varphi'_{x,y} = \left[ \frac{\chi_\alpha H^2 (A_1 + A_2 - A_1 \cos \varphi - A_2 \cos 2\varphi)}{K_\varphi} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где  $K_\varphi = K_s \cos^2 \varphi + K_b \sin^2 \varphi$  для  $\varphi'_x$  (стенка параллельна  $\mathbf{y}$ ) и  $K_\varphi = K_s \sin^2 \varphi + K_b \cos^2 \varphi$  для  $\varphi'_y$  (стенка параллельна  $\mathbf{x}$ ). Выражение (6) следует также из условия равенства плотности упругой и магнитной энергии относительно энергии однородно ориентированной пленки.  $\varphi(x, y)$  может быть получено численным интегрированием (6). При наблюдении в скрещенных поляризаторах повороту  $\mathbf{c}$ -директора на угол  $\pi/4, 7\pi/4$  и  $3\pi/4, 5\pi/4$  соответствуют две пары светлых полос, а повороту на  $\pi/2, 3\pi/2$  – пара темных полос в изображении  $2\pi$ -стенки. Сравнивались расчетные и экспериментальные положения этих полос.

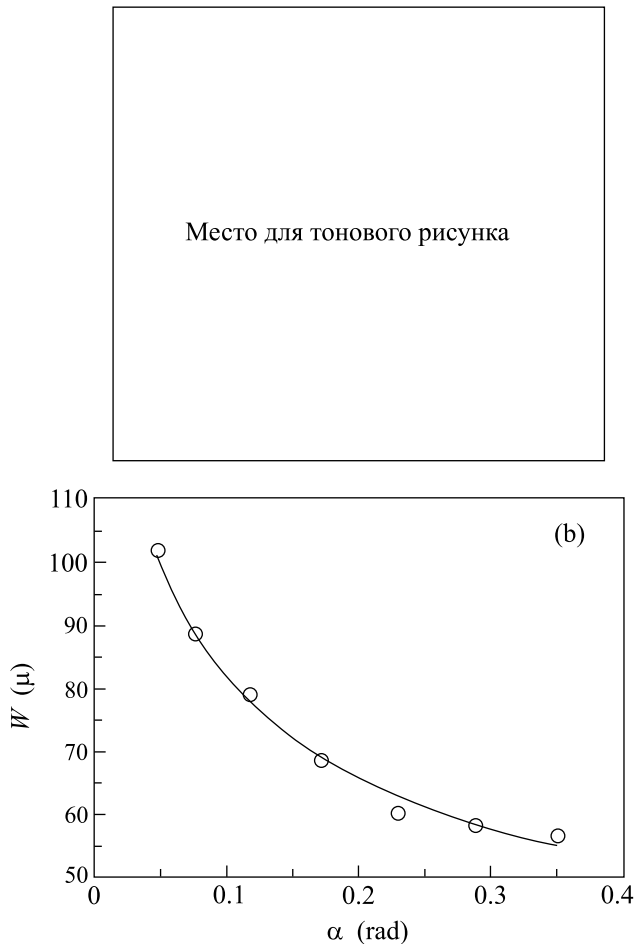


Рис.3. (а) Вид  $2\pi$  стенки при различном наклоне магнитного поля относительно плоскости пленки:  $\alpha = 15^\circ$  (1),  $\alpha = 9^\circ$  (2),  $\alpha = 1.5^\circ$  (3). При уменьшении угла наклона  $2\pi$ -стенка уширяется и образует две слабо взаимодействующие  $\pi$ -стенки. Магнитное поле  $H = 3.3$  кЭ перпендикулярно  $2\pi$ -стенке. Горизонтальный размер кадров 700 мкм. Направление с-директора вдали от стенки слева направо. Число смектических слоев  $N = 7$ ,  $T = 53^\circ\text{C}$ . (б) Зависимость полуширины  $2\pi$ -стенки от  $\alpha$ .  $N = 2$

Подгоночными параметрами служили упругие константы  $K_b$  и  $K_s$ . На рис.5 приведены значения полученных таким образом ориентационных упругих констант. Магнитная анизотропия была взята равной  $\chi_a = 1.2 \cdot 10^{-7}$  [8].

Прежде чем обсудить разницу значений  $K_s$  и  $K_b$ , рассмотрим динамику стенок, которая может быть исследована в одноконстантном приближении для движения стенки как целого. Выражение (3) описывает только стационарное солитонное решение при  $\alpha \neq 0$ . Уравнение движения  $\varphi(x, t)$  в предположении, что релаксационная динамика поля с-директора опи-

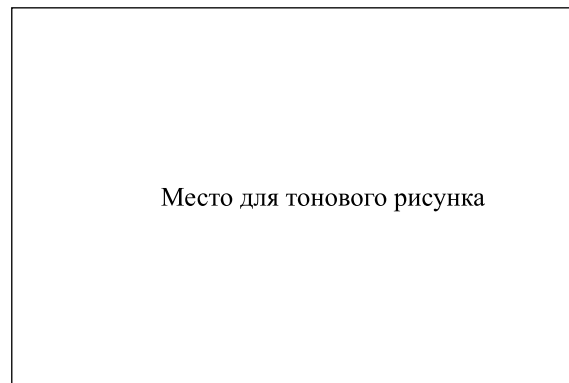


Рис.4. Вид  $2\pi$  стенки при ее ориентации, перпендикулярной и параллельной  $\mathbf{H}_y$ . Направление с-директора вдали от стенок слева направо (а) и сверху вниз (б). В центре стенки деформация с-директора на фото (а) продольная (bend) и поперечная (splay) на фото (б). Расстояние между центральными светлыми полосами меньше для случая продольного изгиба ( $K_b < K_s$ ). В центре двух боковых темных полос ситуация обратная: поперечная деформация (а), продольная деформация (б).  $T = 53^\circ\text{C}$ ,  $H = 3.3$  кЭ,  $N = 4$ , горизонтальный размер кадров 480 мкм

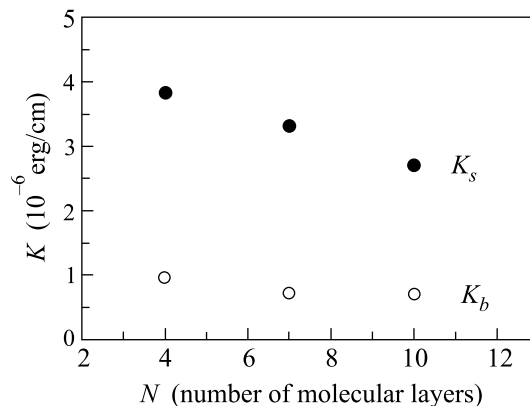


Рис.5. Двумерные константы ориентационной упругости продольного ( $K_b$ ) и поперечного ( $K_s$ ) изгибов поля с-директора для пленок различной толщины.  $T = 53^\circ\text{C}$

сывается эффективным коэффициентом вязкости  $\gamma$ , имеет вид

$$\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - 1/2 \chi_a H^2 (A_1 \sin \varphi + 2A_2 \sin 2\varphi). \quad (7)$$

В наклонном магнитном поле, кроме стационарного решения (3) существует автомодельное решение уравнения (7) вида  $\varphi(x, t) = u(x - vt)$  с граничными условиями  $\varphi \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow -\infty$ ,  $\varphi \rightarrow \pi$  при  $x \rightarrow +\infty$ , которое описывает волну переключения между метастабильным ( $\varphi = \pi$ ) и стабильным ( $\varphi = 0$ ) состояниями:  $u = 2 \arctg\{\exp[B'(x - vt)/\xi]\}$ ,

где  $B' = \cos \alpha \sin \theta$ , а  $v$  отвечает скорости равномерного движения волны переключения ( $\pi$ -стенки):

$$v = K/(\xi\gamma) \sin \alpha \cos \theta. \quad (8)$$

Волна переключения движется в таком направлении, что пленка заполняется ориентацией  $\mathbf{c}$ -директора с минимальным значением магнитной энергии. Коэффициент вязкости  $\gamma$  характеризует диссипативное вращение молекул, сопровождающее движение  $\pi$ -стенки. Волна переключения создавалась поворотом пленки вокруг оси  $x$  так, чтобы знак  $\alpha$  изменялся на противоположный. При этом  $\pi$ -стенка возникала вблизи границы и двигалась через образец. Измерялась скорость движения волны переключения. Из этих данных определена величина  $\gamma$ , эффективное значение упругой константы взято  $K \approx 1.2 \cdot 10^{-6}$  эрг/см. Для пленок различных толщин  $\gamma$  составляет величину порядка  $2.1 \cdot 10^{-2}$  пуаз. Знание  $\gamma$ ,  $K_s$  и  $K_b$  позволяет также определить 2D ориентационные константы диффузии [8]:  $D_s \approx 1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_b \approx 0.24 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Полученные значения  $D_{s,b}$  согласуются с величинами, определенными из измерений динамики ориентационных флуктуаций в пленках [2].

До настоящего времени константы 2D ориентационной упругости  $K_{s,b}$  в смектических пленках определялись из экспериментов по квазиупругому рассеянию света. В неполярных SmC пленках измерена константа  $K_b$ , которая для различных веществ составляет величину  $0.4 - 1.4 \cdot 10^{-6}$  эрг/см [13], что согласуется с нашими данными, полученными из анализа структуры  $2\pi$ -стенок (рис.5). Обе 2D упругие константы были измерены в полярных пленках [14, 15]. Их величины существенно отличаются, что связывается с пространственной модуляцией электрической поляризации  $\mathbf{P}$  при деформации, которая приводит к появлению в пленке электрических зарядов  $\rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ . Электростатическое взаимодействие зарядов дает дополнительный вклад в энергию деформации и приводит к перенормировке упругих констант. Так, например, согласно [16], перенормировка  $K_b$  из-за поляризационных зарядов может на порядок изменить модуль упругости. Такие же изменения  $K$  были обнаружены и в полярных пленках с антиклинной структурой [12]. В настоящей работе измерения  $K_{s,b}$  проводились в неполярном SmC, в котором перенормировка  $K_{s,b}$ , связанная со спонтанной поляризацией, должна отсутствовать, поэтому более правомерно сопоставлять  $K_{s,b}$  с 3D модулями Франка  $K_{11}$  (splay),  $K_{22}$  (twist),  $K_{33}$  (bend) [8]. Двумерные упругие константы  $K_{s,b}$  могут быть выражены через нематические модули [11, 17]:

$$\begin{aligned} K_s &= K_{11} \sin^2 \theta, \\ K_b &= K_{22} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + K_{33} \sin^4 \theta. \end{aligned} \quad (9)$$

Соотношения (9) написаны без учета слоевой структуры смектика. В нематических жидких кристаллах  $K_{ii} \approx 10^{-6}$  эрг/см [8], что дает несколько заниженные абсолютные величины 2D констант. Следует отметить, однако, что анизотропия 2D упругости может быть качественно объяснена в рамках геометрических соотношений (9) и наблюдающегося в жидких кристаллах увеличения  $K_{11}/K_{33}$  при возникновении локального смектического упорядочения в нематической фазе [18, 19].

Проведенный комплекс измерений на стационарных стенках и стенках, реализующих волну переключения, стал возможным благодаря использованию ориентирующего  $\mathbf{c}$ -директор магнитного поля, что существенно расширило круг исследуемых веществ. Более того, направление магнитного поля, в отличие от электрического, используемого для ориентации полярных смектиков, могло меняться относительно плоскости пленки. Это позволило в неполярных SmC пленках исследовать ориентационные дефекты поля  $\mathbf{c}$ -директора ( $2\pi$ - и  $\pi$ -стенки) и определить 2D константы ориентационной упругости. Показано, что структура стенок существенно зависит от их ориентации относительно невозмущенного направления поля  $\mathbf{c}$ -директора и для корректного описания их структуры необходим учет анизотропии упругих констант.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных Исследований (грант # 01-02-16507), программы ОФН РАН "Новые материалы и структуры" и Госпрограммы "Исследование низкоразмерных и мезоскопических конденсированных систем".

1. R. Pindak, C. Y. Young, R. B. Meyer, and N. A. Clark, Phys. Rev. Lett. **45**, 1193 (1980).
2. D. H. V. Winkle and N. A. Clark, Phys. Rev. **A38**, 1573 (1988).
3. J. Pang and N. A. Clark, Phys. Rev. Lett. **73**, 2332 (1994).
4. D. R. Link, G. Natale, N. A. Clark, and J. E. MacLennan, Phys. Rev. Lett. **82**, 2508 (1999).
5. I. Kraus and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **82**, 3815 (1999).
6. R. B. Meyer and R. A. Pelkovits, Phys. Rev. **E65**, 061704 (2002).
7. P. Pieranski, L. Beliard, J.-Ph. Tournellec et al., Physica **A194**, 364 (1993).
8. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Clarendon Press, 1993.

9. P. Chaikin and T. C. Lubenski, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
10. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, 1964 [М. Борн и Е. Вольф, *Основы оптики*, М.: Наука, 1973].
11. C. Y. Young, R. Pindak, N. A. Clark, and R. C. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).
12. D. R. Link, L. Radzihovsky, G. Natale et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5772 (2000).
13. M. S. Spector and J. D. Lister, *Phys. Rev.* **E51**, 4698 (1995).
14. C. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark, and R. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1220 (1979).
15. S. B. Dierker and R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1002 (1987).
16. M.-H. Lu, K. A. Crandall, and C. Rosenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3575 (1992).
17. S. M. Amador and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **A41**, 4326 (1990).
18. M. J. Bradshaw, E. P. Raynes, I. Fedak, and A. J. Leadbetter, *J. Physique* **45**, 157 (1984).
19. N. K. Pradhan and R. Paul, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 157 (2001).