

## Утоньшение смектических нанопленок, инициированное мениском

П. В. Долганов<sup>+1)</sup>, В. К. Долганов<sup>+</sup>, Е. И. Кац<sup>\*</sup><sup>+</sup>Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипяна РАН, 142432 Черногловка, Россия<sup>\*</sup>Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черногловка, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2021 г.

После переработки 24 декабря 2021 г.

Принята к публикации 24 декабря 2021 г.

Обнаружен новый механизм утоньшения смектических нанопленок, отличающийся от ранее описанного в экспериментальных и теоретических работах. При температуре выше объемного фазового перехода Смектик-А – изотропная жидкость происходит изменение размера и формы мениска. Вблизи температуры неустойчивости нанопленок граница мениска углубляется в нанопленку, а толщина мениска становится порядка и меньше толщины нанопленки. Участок пленки меньшей толщины, который образуется в мениске у границы с пленкой, инициирует утоньшение всей нанопленки.

DOI: 10.31857/S1234567822040061

Послойные переходы утоньшения свободно подвешенных смектических нанопленок – одно из наиболее впечатляющих открытий в физике жидких кристаллов последних нескольких десятилетий [1–8]. Смектические жидкие кристаллы обладают одномерным упорядочением молекулярных слоев. Важная физическая особенность смектического упорядочения состоит в частности в том, что при нагреве объемный образец начинает плавиться не с поверхности, как у большинства кристаллов, а с внутренних слоев. Это связано с большой амплитудой смектических флуктуаций и с тем, что эти флуктуации “заморожены” у поверхности. Трансляционный параметр порядка поверхностных слоев больше, чем в объеме. Это приводит к нетривиальному поведению тонких свободно подвешенных пленок, две поверхности которых граничат с воздухом. При нагреве параметр порядка внутренних слоев становится таким малым, что можно говорить о плавлении этих слоев. В результате пленка становится структурно неустойчивой. Существующее теоретическое описание этого явления предполагает, что разность давлений между воздухом и пленкой  $\Delta P = P_{\text{air}} - P_{\text{film}}$  и зависимость ее от толщины пленок приводит к выдавливанию внутреннего “расплавленного” слоя пленки. Вещество этого слоя уходит в мениск, толщина пленки уменьшается. В оставшейся более тонкой пленке поверхностное упорядочение, длина которого сохраняется при утоньшении, приводит к устойчивости внутренних слоев пленки. Последующий нагрев вызывает новые переходы утоньшения. Скачкообразное уменьшение

толщины пленки при переходах утоньшения наблюдалось в различных фазах смектиков: в неполярных смектиках-А (SmA) с ортогональной ориентацией длинных осей молекул в слоях [1–6], в сегнетоэлектрических смектиках  $C^*$  (SmC<sup>\*</sup>) [7]. Проведенные численные и аналитические расчеты [5, 8–15], в том числе основанные на теории пре-смектической пленки де Жена [16, 17] подтвердили структурную неустойчивость пленок при высокой температуре и возможность выхода из этой неустойчивости путем переходов послойного утоньшения.

Следует отметить ряд обстоятельств, существенных для переходов утоньшения. Ниже температуры объемного фазового перехода мениск свободно подвешенной пленки образован большим числом дислокаций, выше температуры объемного перехода смектическая пленка контактирует с мениском из фазы без слоевого упорядочения и дислокаций. Основное внимание в предыдущих экспериментальных и теоретических исследованиях уделялось температурной зависимости переходов утоньшения. Что касается динамики этих переходов, были проведены исследования [18], в которых измерялась скорость движения фронта утоньшения (краевой дислокации) между пленками двух толщин при температуре ниже объемного фазового перехода  $T_C$ , т.е. ниже температуры абсолютной неустойчивости пленок. Утоньшение инициировалось локальным нагревом небольшого участка пленки. В последующих работах [19–22] исследовалась динамика трансформации островов и дырок (участков большей и меньшей толщин, чем пленка), в том числе были проведены уникальные измерения на дырках в один молекулярный слой [21].

<sup>1)</sup>e-mail: pauldol@issp.ac.ru

Исследования были выполнены при  $T < T_C$ . Наблюдались также спонтанные переходы выше  $T_C$  [19]. Панкратс и соавторы [4] в тонких пленках толщиной 3, 4, 5 слоев выше температуры объемного фазового перехода SmA – изотропная жидкость наблюдали увеличение скорости фронта утоньшения с увеличением температуры. Переходы также инициировались локальным нагревом небольшого участка пленки.

В экспериментальных исследованиях в ряде веществ наблюдались послойные переходы утоньшения с воспроизводимыми температурами переходов. В то же время в большом числе веществ выше температуры объемного фазового перехода плавления смектические нанопленки не плавятся, однако наблюдаются как послойные утоньшения, так и переходы с уменьшением толщины пленки на несколько смектических слоев, при этом температуры утоньшения и разрушения пленок не воспроизводятся. Утоньшение и разрушение пленок в этих веществах может происходить выше  $T_C$  при различных температурах. В связи с необычностью явления утоньшения нанопленок, общим интересом к образованию различного типа низкоразмерных структур [23–36] переходы утоньшения интенсивно исследуются в последние десятилетия. Однако целый ряд вопросов остается без ответа. В первую очередь это относится к начальному этапу образования тонкой пленки из более толстой.

В настоящей работе обнаружен механизм утоньшения нанопленок, ранее в экспериментальных работах не наблюдавшийся и теоретически не предсказывавшийся. Исследования проведены в области структурной неустойчивости нанопленок цианобифенила 12CB (Synthon Chemicals). В объемном образце фазовый переход SmA – изотропная жидкость происходит при  $58^\circ\text{C}$ . Обнаружено существенное изменение формы мениска вблизи перехода утоньшения, образование в нем у границы с пленкой участка меньшей толщины, увеличение размера этого участка, что приводит к утоньшению всей пленки.

В оптических измерениях использовался микроскоп Olympus BX51, работающий в отраженном свете. Микроскоп сопряжен со спектрометром AvaSpec-2048L (Avantes) и скоростной видеокамерой Baumer VCXU-02C, что давало возможность параллельно регистрировать изменение числа слоев в нанопленке и динамику переходов утоньшения. Видеосъемка проводилась со скоростью до 600 кадров в секунду. В исследованиях использовались термостатирующие устройства, позволяющие проводить оптические измерения. Пленки готовились в смектической фазе, в круглом отверстии диаметром 4 мм в тонкой стеклянной пластине. После приготовления

пленки, как правило, содержали участки неоднородной толщины. Перед началом эксперимента пленки выдерживались при постоянной температуре в течение нескольких десятков минут для достижения однородной толщины.

При исследовании поведения пленок вблизи точек неустойчивости важно знать число молекулярных слоев  $N$  в нанопленке до и после каждого перехода утоньшения. Переходы утоньшения регистрировались по интенсивности отраженного от пленки света и по фронту перехода, проходящему через пленку (движение краевой дислокации, разделяющей пленки двух толщин, приводит к уменьшению толщины пленки). В нанопленках толщиной менее 9 молекулярных слоев интенсивность отраженного назад света с хорошей точностью пропорциональна квадрату числа слоев  $I(N) \sim [N\pi d(n^2 - 1)/\lambda]^2$  [27], где  $d$  – толщина смектического слоя,  $n$  – показатель преломления. В более толстых пленках толщину (число слоев) можно восстановить с использованием более сложной зависимости  $I(N)$  [27].

На рисунке 1 сплошными символами показаны максимальные температуры, до которых нам удава-

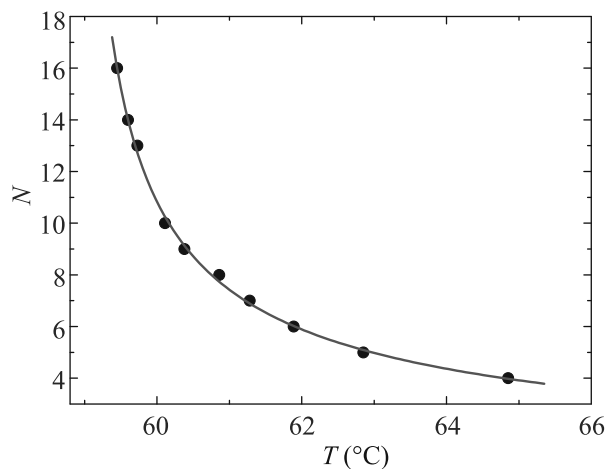


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температуры утоньшения смектических плёнок в процессе нагрева выше температуры  $T_C$  объемного фазового перехода в изотропную жидкость.  $N$  – число смектических слоев. Кривая – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью  $N = N_0[(T_N - T^*)/T^*]^{-\nu}$ ,  $\nu = 0.61$

лось нагревать пленки с различным числом слоев  $N$ . Переходы утоньшения и разрушения пленки могли происходить и при более низких температурах. Можно предположить, что сплошные символы находятся вблизи температур абсолютной неустойчивости пленок с данным числом слоев  $N$ . Это предположение подтверждается приводимыми далее в статье

результатами по форме мениска и процессу образования пленок меньшей толщины. Выше температуры объемного фазового перехода вблизи температур неустойчивости может происходить образование капель высокотемпературной фазы без слоевого упорядочения, точечных и линейных дефектов [23, 28–30]. В сериях переходов утоньшения, представленных в работе, образование капель и дефектов в пленках не наблюдалось.

Согласно теории де Жена пресмектических пленок, температуры структурной неустойчивости пленок  $T_N$  связаны с числом слоев  $N$  выражением  $N = N_0[(T_N - T^*)/T^*]^{-\nu}$ , где критическая температура  $T^*$  близка к температуре фазового перехода в структуру без слоевого упорядочения  $T_C$ ,  $\nu$  – критический индекс. Подгонка экспериментальных данных рис. 1 с использованием зависимости  $N = N_0[(T_N - T^*)/T^*]^{-\nu}$  дает  $\nu \approx 0.6$ , что близко к полученным ранее значениям [5, 31]. В теоретических и экспериментальных работах основное внимание уделялось неустойчивости самих смектических нанопленок. Роль мениска как ниже  $T_C$ , так и выше  $T_C$ , в предыдущих работах, как правило, сводилась к созданию давления Лапласа  $\gamma/R$  из-за кривизны мениска  $1/R$ . В то же время само существование пленок обязано мениску, в котором при  $T_C$  происходит фазовый переход. При низкой температуре ( $T < T_C$ ) сложный профиль мениска образован смектическими слоями (рис. 2а) с большим числом дислокаций с гигантским вектором Бюргерса. Выше  $T_C$  объемный образец смектика расплавлен. Образуется граница раздела между смектической пленкой и фазой мениска без слоевого упорядочения (рис. 2б). Такая граница раздела в свою очередь может рассматриваться как еще один мениск, ограничивающий смектическую пленку. Изучение литературы показывает, что до настоящего времени, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических публикаций по послойному утоньшению, этому изменению формы мениска при нагреве уделялось мало внимания, за исключением статьи Освальда [31].

В нашей работе мы обращаем внимание на трансформацию мениска. Дело в том, что при переходе первого рода смектик–изотропная жидкость большая кривизна границы раздела между фазами может оказывать существенное влияние на динамику утоньшения. Если граница между смектической пленкой и мениском имеет кривизну  $1/r_N$ , где  $r_N = Nd/2$ , это приводит к наличию давления Лапласа  $\Delta P_N = 2\gamma_1/Nd$ , где  $\gamma_1$  – поверхностное натяжение на границе раздела. Принимая  $\gamma_1 \approx 10^{-5}$  Н/м [32], получаем для пленки толщиной 10 слоев  $\Delta P_N$  по-

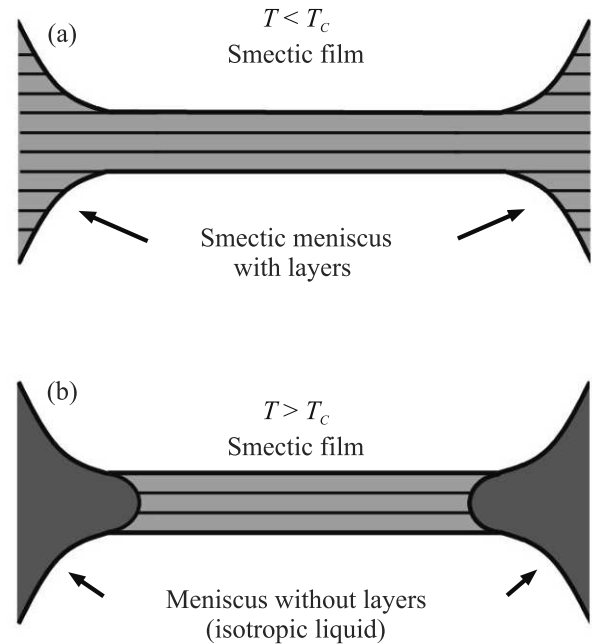


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Схематическое изображение нанопленки со смектическим мениском при температуре ниже объемного фазового перехода плавления  $T < T_C$ . (б) – При  $T > T_C$  образуется интерфейс (мениск), разделяющий смектическую пленку и изотропную фазу со слоевым упорядочением только у границы с воздухом

рядка  $6 \cdot 10^2$  Па. Это давление заметно больше, чем избыточное давление, создаваемое мениском пленки между смектиком и воздухом 7–40 Па [5] при  $T < T_C$  или между жидкостью и воздухом при  $T > T_C$ . Сказанное выше не учитывает наличие в изотропном мениске приповерхностного смектического слоя, толщина которого (корреляционная длина поверхностного упорядочения) изменяется с температурой и может приводить к плавному увеличению  $\Delta P$  между переходами утоньшения. Для полного понимания динамики послойного утоньшения требуется дальнейшее развитие теории пре-смектических нанопленок, в том числе: (1) изучение формы наноразмерной границы раздела между смектической пленкой и фазой без слоевого упорядочения; (2) давления, создаваемого такой границей раздела; (3) учет эффектов просачивания и неравновесной динамики дислокаций.

Нами проведены исследования изменения формы мениска вблизи переходов утоньшения (рис. 3). При нагреве выше температуры объемного фазового перехода плавления происходит смещение края мениска к центру пленки, трансформация фронта мениска (рис. 3а, б). Наиболее радикальная трансформация мениска нами наблюдалась вблизи перехода

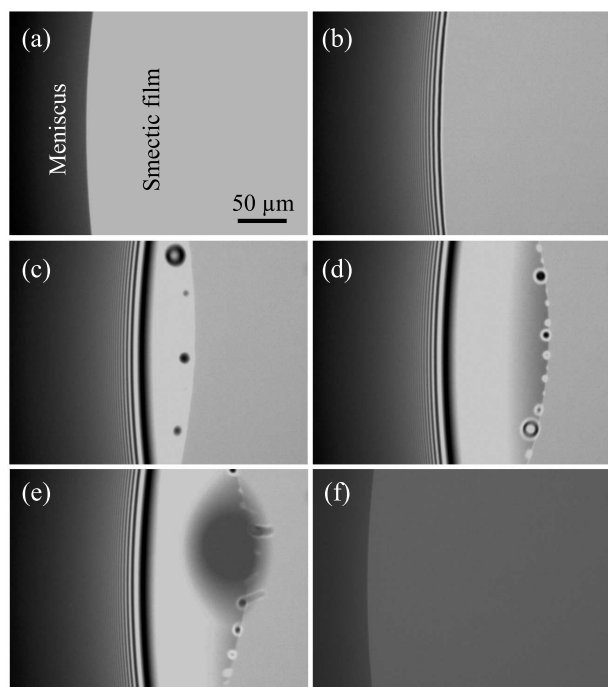


Рис. 3. Смектическая пленка с  $N = 9$  вблизи мениска до перехода утоньшения (a)–(d). (a) – Пленка вдали от температуры утоньшения. (b) – Трансформация при нагреве формы мениска вблизи контакта со смектической пленкой. (c) – Образование плоского широкого участка мениска. (d) – Мениск с плавным изменением толщины (интенсивность отражения уменьшается при приближении к пленке). Образование тонкого участка в мениске (темная область) (e) приводит к утоньшению пленки. (f) – Мениск и более тонкая пленка непосредственно после перехода утоньшения. (a) –  $T = 59.5^\circ\text{C}$ ; (b) –  $T = 60.15^\circ\text{C}$ ; (c) –  $T = 60.26^\circ\text{C}$ ; (d) –  $T = 60.29^\circ\text{C}$ ; (e) –  $T = 60.31^\circ\text{C}$ ; (f) –  $T = 60.34^\circ\text{C}$

утоньшения. После плавного изменения положения и формы мениска (рис. 3a, b), непосредственно перед переходом утоньшения тонкая часть мениска углубляется в нанопленку (рис. 3c, d), образуя слой толщиной порядка и меньше 50 нм. В этой части мениска также зарождаются капли большей толщины (круглые темные и светлые включения, рис. 3c, d). При релаксации толщина мениска уменьшается вблизи границы мениск–смектическая пленка (рис. 3d). Непрерывное изменение толщины мениска (мениск более темный у границы с пленкой (рис. 3d)) указывает на отсутствие слоевой (дискретной) структуры по крайней мере в середине мениска. Следует отметить, что даже когда толщина мениска становится меньше толщины пленки (фронт мениска темней, чем пленка, рис. 3d), граница между мениском и пленкой существует, что указывает на значительное различие их структур. Отсутствие слоевого упорядочения в ме-

ниске и возможность плавного изменения его толщины может приводить к большой величине флуктуаций толщины. Если толщина мениска локально становится меньше толщины пленки, состояние со смектическим упорядочением слоев становится энергетически выгодным. Образование тонкой области с меньшим числом смектических слоев, чем в пленке, наблюдалось в эксперименте (темный участок в тонкой части мениска на рис. 3e). Подчеркнем, что состояние со слоевым упорядочением и с меньшим, чем в исходной пленке, числом слоев образуется в мениске и затем распространяется по всей пленке (рис. 3f). Происходит переход утоньшения во всей пленке, при этом сам мениск уменьшается в размерах (рис. 3f).

Проведенные нами исследования позволили выявить новые особенности переходов утоньшения в свободно подвешенных смектических нанопленках. Обнаружен механизм утоньшения нанопленок, который ранее в экспериментах не наблюдался и теоретически не предсказывался. Вблизи перехода утоньшения происходит изменение размера и формы мениска. Продольный размер мениска существенно увеличивается. Фронт мениска углубляется в нанопленку, его толщина в тонком участке становится порядка и меньше толщины нанопленки. Более тонкая пленка образуется в мениске у его границы и распространяется по всей пленке. Трансформация мениска инициирует утоньшение пленки.

Описанная выше неустойчивость мениска – главный новый результат нашей работы. Ранее считалось, что выше  $T_C$  утоньшение смектических нанопленок вызвано нестабильностью слоевого упорядочения в пленках. В настоящей работе нами показано, что выше  $T_C$  не только пленка становится нестабильной, но и мениск. Вопрос состоит в том, какая нестабильность сработает раньше. Это, в частности, может зависеть от материальных параметров, вероятности зарождения тонкой пленки, от предыстории. Мы обнаружили и экспериментально продемонстрировали, что нестабильность мениска может инициировать утоньшение нанопленки. Полученные результаты указывают на то, что процессы утоньшения смектических пленок значительно сложнее и богаче, чем считалось ранее. Понимание этих процессов в настоящее время еще далеко от совершенства и требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

1. T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **77**, 1384 (1994).

2. E. I. Demikhov, V. K. Dolganov, and K. P. Meletov, *Phys. Rev. E* **52**, R 1285 (1995).
3. P. M. Johnson, P. Mach, E. D. Wedel, F. Lintgen, M. Neubert, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **55**, 4386 (1997).
4. S. Pankratz, P. M. Johnson, A. Paulson, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **61**, 6689 (2000).
5. F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, *Phys. Rev. E* **63**, 021705 (2001).
6. M. Veum, E. Kutschera, N. Voshell, S. T. Wang, S. L. Wang, H. T. Nguyen, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **71**, 020701(R) (2005).
7. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V. K. Dolganov, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **72**, 031713 (2005).
8. E. J. L. de Oliveira, D. C. S. de Melo, Maria S. S. Pereira, L. R. Evangelista, and I. N. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **102**, 022702 (2020).
9. L. V. Mirantsev, *Liq. Cryst.* **20**, 417 (1996).
10. Y. Martinez-Raton, A. M. Somoza, L. Mederos, and D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **55**, 2030 (1997).
11. E. E. Gorodetskii, E. S. Pikina, and V. E. Podnek, *JETP* **88**, 35 (1999).
12. L. V. Mirantsev, *Phys. Rev. E* **63**, 061701 (2001).
13. A. N. Shalaginov and D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **65**, 031715 (2002).
14. E. S. Pikina, B. I. Ostrovskii, and W. H. de Jeu, *Eur. Phys. J. E* **38**, 13 (2015).
15. A. V. Zakharov and I. Sliwa, *J. Chem. Phys.* **142**, 214703 (2015).
16. P. G. de Gennes, *Langmuir* **6**, 1448 (1990).
17. P. Oswald and P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals*, Taylor and Francis, Boca Raton (2005).
18. J. C. Géminard, R. Holyst, and P. Oswald, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1924 (1997).
19. S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **60**, R2456 (1999).
20. A. Zywockinski, F. Picano, P. Oswald, and J. C. Géminard, *Phys. Rev. E* **62**, 8133 (2000).
21. Z. H. Nguyen, C. C. Park, J. Pang, and N. A. Clark, *PNAS* **109**, 12873 (2012).
22. N. S. Shuravin, P. V. Dolganov, and V. K. Dolganov, *Phys. Rev. E* **99**, 062702 (2019).
23. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, and V. K. Dolganov, *Liq. Cryst. Rev.* **7**, 1 (2019).
24. V. M. Masalov, K. A. Aldushin, P. V. Dolganov, and G. A. Emel'chenko, *Phys. Low-Dim. Struct.* **5/6**, 45 (2001).
25. В. А. Делев, В. Н. Назаров, О. А. Скалдин, Э. С. Батършин, Е. Г. Екомасов, *Письма в ЖЭТФ* **110**, 607 (2019).
26. В. А. Делев, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 26 (2021).
27. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, пер. с англ., Наука, М. (1970).
28. P. V. Dolganov and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **78**, 021701 (2008).
29. P. V. Dolganov and B. M. Bolotin, *JETP Lett.* **77**, 429 (2003).
30. P. V. Dolganov, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Soft Matter* **14**, 7174 (2018).
31. P. Oswald, *Thinning transitions in freestanding smectic A films*, in *Phase Transitions. Applications to Liquid Crystals, Organic Electronic and Optoelectronic Field*, ed. by V. Popa-Nita, Research Signpost, Kerala, India (2006).
32. P. Oswald and G. Poy, *Phys. Rev. E* **92**, 062512 (2015).