

# СТАБИЛЬНОСТЬ СВОБОДНО ПОДВЕШЕННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПЛЕНОК

*П. В. Долганов<sup>a</sup>, Х. Т. Нгуен<sup>b\*</sup>, Ж. Джоли<sup>c\*</sup>,  
Е. И. Кац<sup>d,e\*\*</sup>, В. К. Долганов<sup>a</sup>, Ф. Клузо<sup>b\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS  
33600, Pessac, France*

<sup>c</sup> *Laboratoire de Dynamique et des Matériaux Moléculaires  
UMR CNRS 8024, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

<sup>d</sup> *Laue-Langevin Institute  
F-38042, Grenoble, France*

<sup>e</sup> *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук  
117940, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 февраля 2007 г.

В свободно подвешенных жидкокристаллических пленках определена энергия взаимодействия поверхностей. Измерения проведены в смектической фазе ниже температуры плавления объемного образца  $T_C$ , в области температур структурной неустойчивости тонких пленок при  $T > T_C$  и в толстых пленках в квазисмектической фазе при  $T > T_C$ . Наблюдались два режима движения смектических слоев в пленке, приводящих к ее утоньшению при  $T > T_C$  и утолщению при низкой температуре. Результаты измерений обсуждаются на основе существующих теоретических представлений.

PACS: 61.30.-v, 61.30.Eb, 64.70.Md

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Свободно подвешенные пленки смектических жидких кристаллов [1, 2] обладают уникальными физическими свойствами. Плоские пленки с точно фиксированным числом молекулярных слоев от двух до нескольких тысяч обычно готовят внутри отверстия в металлической или стеклянной пластинке или в прямоугольной рамке с подвижным краем [1]. Пленки удерживаются в плоскости отверстия силами поверхностного натяжения, действующими между пленкой и пластинкой. Смектические слои параллельны двум свободным поверхностям, граничащим с воздухом. Возможно изготовление пленок высокого структурного

совершенства, без дислокаций и ориентационных дефектов. Поверхность таких пленок представляет собой монослой без ступенек и островов другой толщины.

Уникальность пленок состоит, в частности, в том, что часть поверхностной энергии, связанная с трансляционным (слоевым) упорядочением, отрицательна. Это приводит к нетривиальным физическим характеристикам пленок. В частности, в отличие от твердых тел смектические пленки при нагревании начинают плавиться изнутри, а не с поверхности. Пленки с трансляционным упорядочением существуют при температуре выше температуры  $T_C$  плавления смектических слоев объемного образца. В литературе описаны два сценария поведения пленок выше  $T_C$ . В первом, наиболее изученном как экспериментально [3–11], так и теоретически [12–19],

\*Н. Т. Nguyen, G. Joly, P. Cluzeau

\*\*E-mail: kats@ill.fr

плавление заменяется серией переходов, при которых происходит послойное утоньшение пленок. Считается, что существование пленок выше  $T_C$  связано с их слоевой структурой. Поверхностное упорядочение сохраняет слоевую структуру у поверхности выше температуры объемного плавления [20]. Трансляционный порядок проникает в глубь пленки на корреляционную длину  $\xi$ . Если упорядочение, индуцированное двумя поверхностями, эффективно перекрывается, т. е.  $2\xi > L$ , где  $L$  — толщина пленки, то трансляционный порядок существует по всей глубине пленки. При увеличении температуры  $\xi$  уменьшается, что приводит к уменьшению параметра трансляционного порядка  $\psi$  в центре пленки. При уменьшении  $\psi$  до критической величины  $\psi_k$  малая величина параметра порядка в центре пленки не в состоянии стабилизировать смектическую структуру с фиксированным числом слоев  $N$ . Выход из неустойчивого состояния происходит путем утоньшения пленки. Вещество центрального слоя уходит в мениск и в пленке с меньшим числом слоев  $N-1$  отношение  $2\xi/L$  и  $\psi$  увеличиваются, что стабилизирует смектическую структуру в пленке. Дальнейший нагрев приводит к новой неустойчивости и к следующему утоньшению пленки. Наблюдалось как послойное утоньшение, так и изменение толщины пленки на несколько молекулярных слоев. Характерная область температур структурной стабильности пленок выше  $T_C$  составляет для пленок с  $N < 20$  порядка  $T - T_C \lesssim 2^\circ\text{C}$ , для пленок с  $N < 5$  порядка  $T - T_C \lesssim 10^\circ\text{C}$ , пленки в 2 молекулярных слоя могут существовать до температур, на  $25\text{--}30^\circ$  превышающих температуру объемного фазового перехода.

Разумеется, мы описали только качественный сценарий послойного утоньшения смектических пленок. Смектические пленки при  $T > T_C$  могут быть представлены в виде системы упругих пружинок с разными коэффициентами жесткости. В случае, когда толщина пленки  $L$  не равна целому числу толщин смектических слоев, необходимо учесть также упругие силы, которые могут быть неоднородны не только по толщине, но и в плоскости пленки. Кроме того, поведение существенно образом зависит от того, каким образом задаются граничные условия: как фаза смектической модуляции плотности или как сама плотность. В случае не симметричных по отношению к пространственной инверсии граничных условиях возможно и более экзотическое поведение с изменением знака взаимодействия поверхностей пленки. Более того, в настоящее время нет единого мнения о самом механизме послойного утоньшения пленок. Имеется альтернативная точка зре-

ния, также частично поддерживаемая экспериментальными данными, что утоньшение осуществляется за счет спонтанного рождения дислокационных петель, которое может иметь место еще до плавления в середине пленки. Обсуждение этих вопросов выходит за рамки настоящей работы, тем более что наши результаты находятся в качественном согласии с вышеописанным простым сценарием.

До недавнего времени утоньшение считалось единственным механизмом, ответственным за существование свободно подвешенных пленок при высокой температуре. Недавно было обнаружено [21], что толстые пленки ( $N \sim 30\text{--}200$ ) ряда смектических жидких кристаллов могут существовать при температуре, существенно превышающей температуру объемного плавления  $T - T_C \sim 10\text{--}15^\circ\text{C}$  и только при более высокой температуре происходит их утоньшение. Согласно теории [13] пленки при температуре выше  $T_C$  со слоевой структурой у поверхности и нематической внутри (так называемая квазисмектическая фаза [12, 22]) неустойчивы и должны разрушаться. Таким образом, механизм, ответственный за существование толстых пленок при температуре выше  $T_C$ , не ясен. Это может быть и чисто кинетическое подавление переходов послойного утоньшения пленок, так как для реализации этих переходов в толстых пленках необходимо преодоление достаточно высокого энергетического барьера. В дальнейшем, не вдаваясь в детали структуры толстых пленок при  $T > T_C$ , мы будем называть их квазисмектическими.

Высокое структурное совершенство смектических пленок и их поверхности позволяет проводить на них измерения, которые трудно или невозможно сделать на кристаллических пленках. В настоящей работе измерена энергия взаимодействия поверхностей смектических пленок при температуре как выше, так и ниже температуры плавления объемного образца. Измерения проведены на двух смектических жидких кристаллах, в пленках одного из которых при  $T > T_C$  образуется квазисмектическая фаза, а в другом происходят послойные утоньшения. Энергия взаимодействия поверхностей отрицательна, ее абсолютная величина в смектических пленках увеличивается вблизи  $T_C$ . В квазисмектической фазе при высокой температуре энергия взаимодействия поверхностей в толстых пленках становится равной нулю, в тонких пленках ( $L \sim 100$  нм) ее величина более чем на порядок меньше, чем в пленках со слоевой смектической структурой.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проведены на смектических жидких кристаллах ZLI-3488 (Merck) и S-4'-ундецилоксибифенил-4-ил 4-(1-метилгептилокси)бензоат (11BSMНОВ) [23]. Температуры фазовых переходов в объемном образце соответственно  $\text{SmC}^*-(61^\circ\text{C})-\text{SmA}-(66^\circ\text{C})-\text{N}^*-(85^\circ\text{C})-I$  [24] и  $\text{SmC}^*-(108^\circ\text{C})-\text{N}^*-(123.9^\circ\text{C})-I$ , где  $\text{SmC}^*$ ,  $\text{SmA}$ ,  $\text{N}^*$  и  $I$  — соответственно смектическая  $C^*$ , смектическая  $A$ , холестерическая и изотропная фазы. Пленки готовились в  $\text{SmC}^*$ -фазе в круглом отверстии диаметром 4 мм в тонкой стеклянной пластине [1]. Толщина пленок определялась по интерференционной картине в отраженном свете [25]. Толстые пленки ZLI-3488 ( $N \sim 50-200$ ) сохранялись при нагреве до температур  $80-85^\circ\text{C}$ . В этом интервале температур часть вещества из пленки уходила в мениск и толщина пленки уменьшалась. Энергия взаимодействия поверхностей толстых пленок определяется из формы мениска [19, 26], соединяющего пленку с объемным образцом (вещество, находящееся на стеклянной пластине), и из величины краевого угла  $\theta_m$  в капле холестерика, находящейся в пленке [27, 28]. В отличие от ZLI-3488 толстую смектическую пленку 11BSMНОВ можно было перегреть только на несколько десятых градуса выше температуры объемного фазового перехода, затем она утоньшалась. Нестабильность тонких пленок 11BSMНОВ толщиной  $N = 30-10$  слоев проявлялась в следующем: при нагреве в пленке образовывалось некоторое количество капель холестерической фазы (рис. 1а). Образование капель происходило при фиксированных температурах, зависящих от толщины пленки. При дальнейшем нагреве происходил переход утоньшения (рис. 1б). Участок пленки с меньшей толщиной (нижняя часть фотографии), как правило, зарождался на границе с мениском. Фронт, разделяющий две толщины, проходит через пленку (рис. 1б) и уменьшает количество слоев в ней. Энергия взаимодействия поверхностей тонких смектических пленок определялась из измерений краевого угла  $\theta_m$  каплей холестерической фазы. Измерения проведены с использованием оптического микроскопа в отраженном свете. Изображения пленки, мениска и капель получены на ССД-камере.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует подчеркнуть два существенных отличия плоских смектических пленок от пленок обычной

жидкости. В смектических пленках существует скачок давления на границе пленки и окружающей среды (например, воздуха)  $\Delta P = P_{air} - P_{film}$ . Смектические слои сдавлены, так как  $\Delta P > 0$ . Различие давлений уравнивается упругостью ( $\sigma$ ) смектических слоев ( $\sigma = -\Delta P$ ). В пленках обычной жидкости (в пренебрежении корреляциями в индуцированных поверхностями флуктуациях плотности) напряжение  $\sigma = 0$  и жидкость имеет то же давление, что и окружающий воздух ( $\Delta P = 0$ ), если ее поверхность плоская. Второе отличие состоит в присутствии в смектических пленках дополнительной энергии  $F(L)$ , связанной с наличием двух поверхностей. Величина  $F(L)$  обычно отсчитывается от энергии бесконечно толстой пленки ( $F(\infty) = 0$ ), отрицательна и связана в основном с взаимодействием поверхностей смектических пленок. С этой энергией связано расклинивающее давление («disjoining pressure») [15]

$$\Pi = \partial F(L)/\partial L. \quad (1)$$

Термодинамическое и механическое равновесие между пленкой и мениском приводит к следующему уравнению для давления в пленке и в мениске [15, 29]:

$$\Delta P - \Pi - \gamma/R = 0, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — поверхностное натяжение в бесконечно толстой пленке ( $\gamma \sim 12-20$  дин/см [30-32]). Последний член в формуле (2) — давление Лапласа, связанное с цилиндрическим профилем мениска ( $R$  — радиус мениска). Натяжение пленки  $\tau$  может быть представлено в следующем виде [15, 29]:

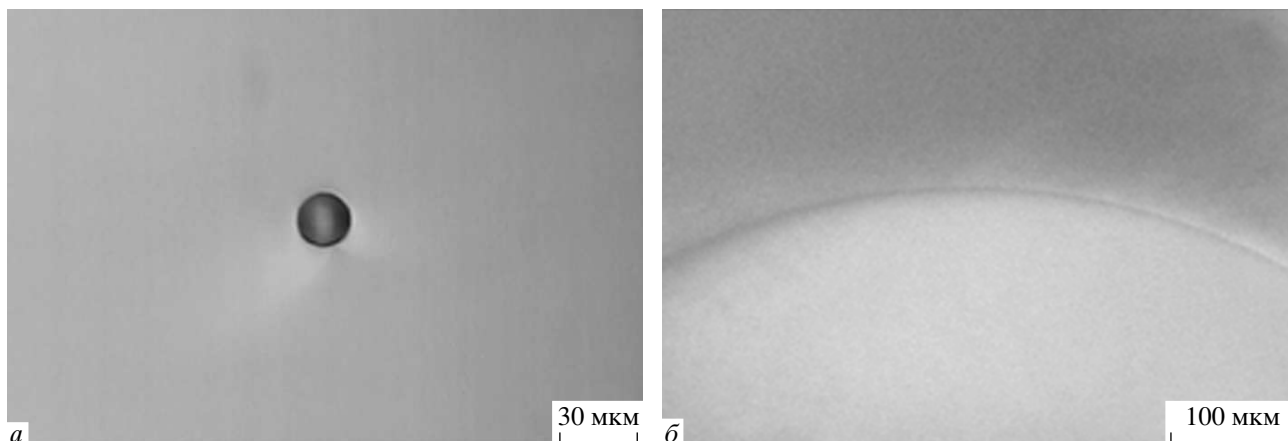
$$\tau = 2\gamma + \Delta PL + F; \quad (3)$$

$F$  выражается через краевой угол  $\theta_m$  мениска [19, 26] или капли [28]:

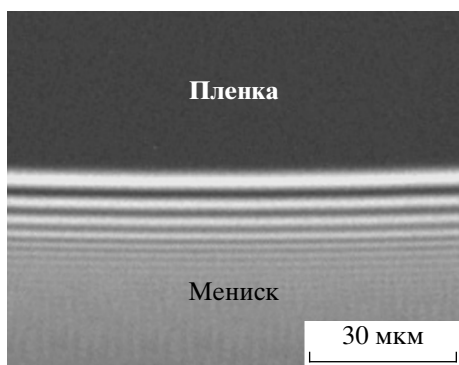
$$F/\tau = -\theta_m^2/2. \quad (4)$$

Уравнение (4) может быть получено из условия равенства поверхностных сил на границе пленки и мениска или пленки и капли. Мениск не полностью смачивает смектическую пленку ( $\theta_m \neq 0$ ). Наличие конечного краевого угла  $\theta_m$  отличает мениск смектической пленки от пленки обычной жидкости, в которой мениск экспоненциальной формы плавно переходит в поверхность пленки ( $\theta_m = 0$ ) [33].

На рис. 2 приведена фотография мениска толстой пленки ZLI-3488 в отраженном монохроматическом свете ( $\lambda = 550$  нм). Светлые и

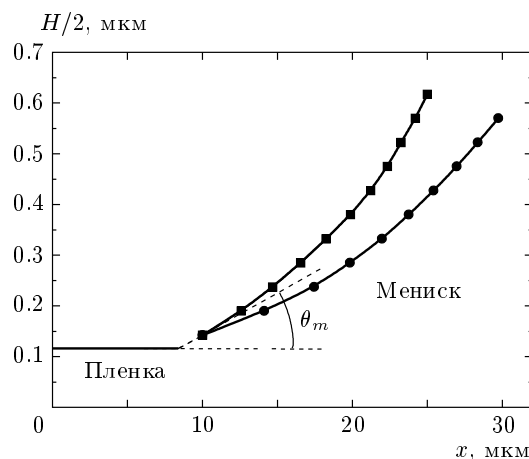


**Рис. 1.** а) Холестерические капли в смектической пленке 11BSMНОВ образуются вблизи температуры утоньшения. б) Переход утоньшения в пленке. Фронт перехода, движущийся снизу вверх, разделяет более толстую пленку (верхняя часть фото) и пленку меньшей толщины (нижняя часть фото). Участок пленки с меньшей толщиной образовался у мениска при нагреве пленки до температуры утоньшения



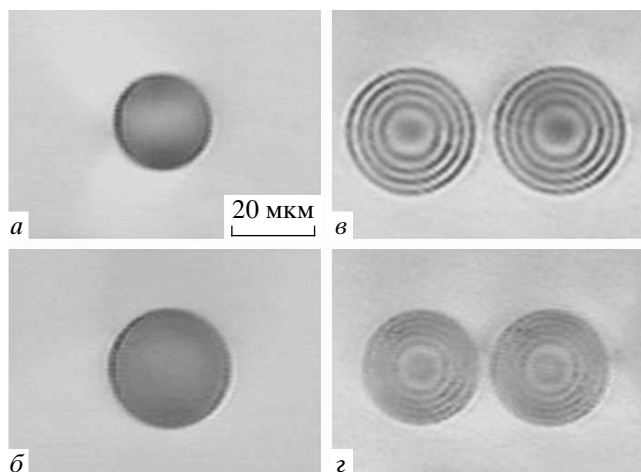
**Рис. 2.** Фотография мениска. Темные и светлые полосы связаны с интерференцией света, отраженного от нижней и верхней поверхностей мениска. Фотография сделана в монохроматическом свете,  $\lambda = 550 \text{ нм}$ . ZLI-3488,  $T = 54^\circ\text{C}$

темные полосы связаны с интерференцией света, отраженного от верхней и нижней поверхностей мениска. Светлые полосы соответствуют толщине  $H = (k + 1/2)n\lambda/4$ , темные —  $H = kn\lambda/4$ ,  $k$  — целое число,  $n$  — показатель преломления. Из положения интерференционных полос восстановлен профиль мениска  $H(x)$ . На рис. 3 приведены результаты измерения  $H(x)$  для двух температур ниже и выше температуры плавления объемного образца. Профиль мениска описывается окружностью  $H(x)/2 = \sqrt{R^2 - (x - x_0)^2} - y_0$  [19, 26], касательная к которой в точке пересечения с поверхностью пленки дает краевой угол  $\theta_m$  ( $R$  — радиус окружно-



**Рис. 3.** Профиль мениска пленки ZLI-3488 толщиной  $N \sim 80$  молекулярных слоев при  $T = 54^\circ\text{C}$  (квадраты) и  $T = 75.8^\circ\text{C}$  (кружки). Ордината профиля мениска на рисунке отсчитывается от середины пленки. Краевой угол  $\theta_m$  показан для пленки при  $T = 54^\circ\text{C}$

сти,  $x_0, y_0$  — координаты ее центра). Величины  $\theta_m$  были определены подгонкой экспериментального профиля окружностью  $H(x)/2$ ,  $F/\tau$  определены с использованием полученных таким образом значений  $\theta_m$  и уравнения (4). В пленке  $N \sim 80$  при низкой температуре  $F/\tau = -1 \cdot 10^{-4}$  ( $T = 54^\circ\text{C}$ ). Абсолютное значение  $F$  увеличивается вблизи  $T_C$  ( $F/\tau \approx -2.5 \cdot 10^{-4}$  при  $T = 65^\circ\text{C}$ ). При высокой температуре ( $T = 75.8^\circ\text{C}$ ) в квазисмектической фазе окружность, аппроксимирующая мениск,



**Рис. 4.** Капли в смектической пленке 11BSMHOB. При нагреве диаметр капель увеличивается: капля в пленке толщиной  $N = 23$  молекулярных слоя (*а, б*) при  $T = 109.4^\circ\text{C}$  (*а*) и  $T = 109.9^\circ\text{C}$  (*б*). При переходе утоньшения диаметр капель уменьшается: капля (*в*) до перехода утоньшения ( $N = 19$ ) и (*г*) после перехода утоньшения ( $N = 18$ ),  $T = 111^\circ\text{C}$ . Темные и светлые кольца связаны с интерференцией света, отраженного от нижней и верхней поверхностей капли

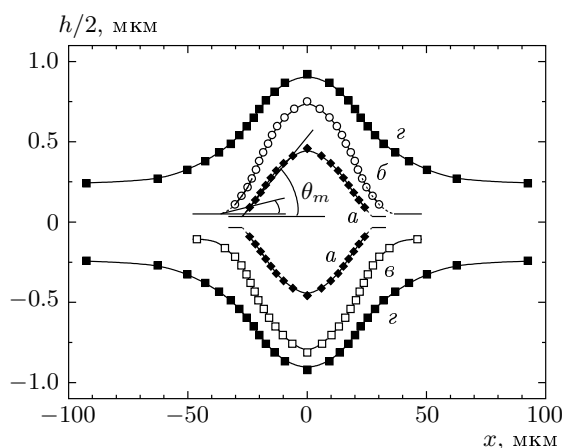
практически касается пленки, т.е. взаимодействие поверхностей, связанное со смектическим упорядочением, отсутствует.

В тонких пленках 11BSMHOB малое расстояние между интерференционными полосами и сужение промежутков между ними в глубине мениска затрудняют измерение его профиля. Величины  $\theta_m$  были определены из измерений профиля капель холестерической фазы в пленках 11BSMHOB. Образование капель связано с нестабильностью пленок вблизи температур утоньшения. Большое число капель может образовываться непосредственно перед переходом утоньшения. При дальнейшем нагреве происходит утоньшение пленки и образование новых капель вблизи температуры следующего утоньшения пленки. Капли существуют при температуре выше объемного фазового перехода, поэтому измерения были проведены при  $T > T_C$ . На рис. 4 представлены фотографии капель в пленках толщиной  $N = 23$ ,  $N = 19$  и  $N = 18$  молекулярных слоев. При нагреве диаметр капель увеличивается (рис. 4*а, б*). Вблизи температуры утоньшения в оптический микроскоп становятся видны интерференционные полосы (рис. 4*в*). После перехода утоньшения диаметр капель и расстояние между интерференционными полосами уменьшаются (рис. 4*г*). Зарожде-

ние и поведение капель качественно соответствуют общему сценарию перехода метастабильной фазы в устойчивую путем возникновения в однородной среде зародышей новой фазы. Согласно термодинамической теории, радиус зародыша (холестерической капли в нашем случае)  $a_c$  определяется оптимизацией выигрыша в объемной энергии и проигрыша в поверхностной энергии из-за создания новой границы раздела фаз. Соответствующая функция распределения по размерам зародышей содержит экспоненциальный множитель  $\exp(-4\pi\gamma a_c^2/3T)$ , растущий с температурой. В результате утоньшения пленки критический радиус зарождения увеличивается, что приводит к скачкообразному изменению этого множителя. В том же направлении при утоньшении пленки действуют и ван-дер-ваальсовы силы (которые мы обсудим чуть подробнее в заключение данной работы). Действительно, при наличии притяжения Ван дер Ваальса (что всегда верно при симметричных граничных условиях), т.е. отрицательного вклада в свободную энергию, возникает положительное давление  $P_V = \Delta/6\pi L^3$ , которое приводит к неустойчивости пленки по отношению к формированию капель с характерным размером  $a_c = |2\pi L^4 \gamma \Delta|$ , где  $\Delta$  — соответствующая константа Гамакера (см. ниже). Разумеется, имеются также регулярные (монотонные) изменения с температурой физических характеристик смектика (поверхностно-го натяжения, межслоевого расстояния и т.д.).

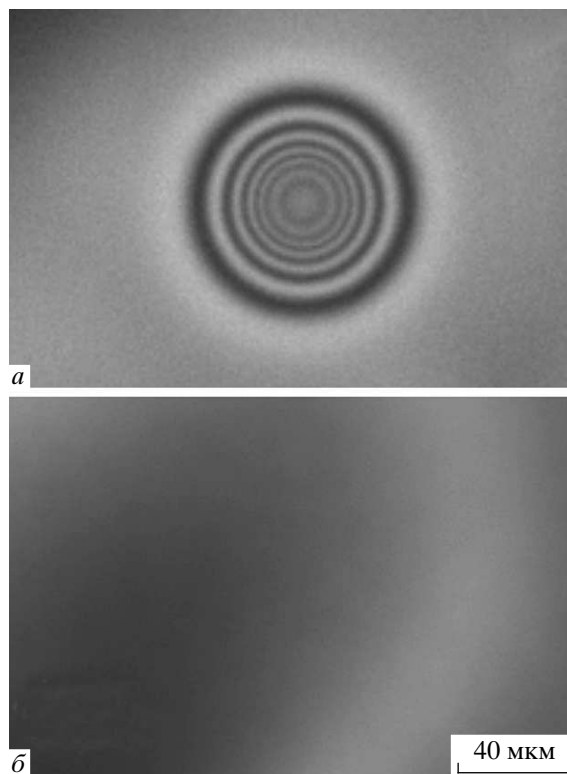
Как и в случае мениска, профиль капли определен из положения интерференционных полос (рис. 5*а*). Для определения  $\theta_m$  использовалась следующая процедура. Профиль капли  $h(x)$  вблизи ее контакта с пленкой аппроксимировался квадратичной функцией. Из значения производной этой функции в точке пересечения с поверхностью пленки определялся краевой угол  $\theta_m$  и с использованием уравнения (4) значение  $F/\tau$ . Абсолютная величина  $F$  уменьшается при нагреве и для пленок толщиной 23 слоя вблизи переходов утоньшения  $F = -1.6 \cdot 10^{-4} \tau$ . Утоньшение пленки приводит к увеличению абсолютной величины  $F/\tau$ .

При высокой температуре в квазисмектической фазе ZLI-3488 мы также наблюдали образование капель (рис. 6*а*). Их образование, по-видимому, связано с расслоением ZLI-3488, которое представляет собой смесь жидкокристаллических веществ. Форма капель в толстой квазисмектической пленке (рис. 5*г*) существенно отличается от формы капель в смектической пленке (рис. 5*а*). В смектической пленке форма капли  $h(x)$  близка к сферическому сегменту [27, 28] с конечным значением краевого угла  $\theta_m$ . Ана-



**Рис. 5.** Профиль капли в смектической пленке  $N = 23$  ( $L \sim 70$  нм),  $T = 110.1^\circ\text{C}$ , 11BSMНОВ (а). Капли в квазисмектической пленке ZLI-3488: (б)  $L \sim 100$  нм,  $T = 81^\circ\text{C}$ ; (в)  $L \sim 215$  нм,  $T = 81^\circ\text{C}$ ; (г)  $L \sim 480$  нм,  $T = 84^\circ\text{C}$ . Для пленок толщиной  $L \sim 100$  нм (б) и  $L \sim 215$  нм (в) профиль пленок приведен только соответственно в верхней и нижней частях рисунка. Краевые углы  $\theta_m$  приведены для капель в пленках толщиной  $L \sim 70$  нм и  $L \sim 100$  нм

логично мениску, профиль капли в толстой пленке (рис. 5г) плавно переходит в поверхность пленки, что служит дополнительным указанием на отсутствие взаимодействия поверхностей в толстой квазисмектической пленке. Как и для капли жидкости на твердой смачиваемой поверхности [34], в настоящее время нет теории, которая аналитически описывала бы форму такой капли. В обоих случаях в капле можно выделить три области: сферический купол, макроскопическое основание в области и за областью перегиба функции  $h(x)$  и область соединения капли с пленкой, аналогом которой в капле на поверхности является прекурсионная часть капли [34]. При уменьшении толщины пленки основание и прекурсионная области капли уменьшаются (рис. 6в) и в тонкой квазисмектической пленке (рис. 6б,  $L \sim 100$  нм) краевой угол  $\theta_m$  имеет конечное значение. Причина этого может быть связана с различной величиной поверхностной энергии в пленке и в области капли или с конечной величиной энергии взаимодействия поверхностей. Поскольку при одной и той же температуре в более толстой пленке ( $L \sim 215$  нм) профиль капли плавно переходит в поверхность пленки ( $\theta_m=0$ ), конечное значение  $\theta_m$  в тонкой пленке следует связать с взаимодействием поверхностей. Более аккуратное количественное



**Рис. 6.** Фотография пленки ZLI-3488 в квазисмектической фазе. а) Капля в квазисмектической пленке,  $L \sim 480$  нм,  $T = 84^\circ\text{C}$ . Профиль капли плавно переходит в поверхность пленки. б) Пленка в квазисмектической фазе неоднородна по толщине, что приводит к различной интенсивности отражения света от пленки,  $T = 84^\circ\text{C}$

изучение вопроса о зависимости контактного угла  $\theta_m$  от радиуса мениска и параметров пленки требует учета нелинейных (4-го порядка) членов разложения Ландау свободной энергии и может быть проведено только численно. Полученное значение взаимодействия составляет величину  $F = -7 \cdot 10^{-6} \tau$  для пленки  $L \sim 100$  нм.

Взаимодействие поверхностей пленок включает структурный и флуктуационный вклады [15, 19, 29, 35, 36]. Структурный вклад в первую очередь связан с перекрытием индуцированной двумя поверхностями пленки смектической (слоевой) части жидкокристаллического упорядочения. Перекрытие увеличивает величину смектического параметра порядка  $\psi$ , что понижает энергию пленки и приводит к отрицательной энергии взаимодействия поверхностей. Поведение  $F$  в тонких пленках 11BSMНОВ в области переходов утоньшения качественно описывается существующими

теориями [12–19]. Нагрев выше  $T_C$  уменьшает  $\xi$  и  $\psi$ , что приводит к уменьшению  $|F|$  и к структурной неустойчивости пленки. Поскольку при утоньшении  $\xi$  сохраняется,  $\psi$  в центре пленки увеличивается, что стабилизирует смектическую структуру и увеличивает  $|F|$ . В пленке толщиной 23 молекулярных слоя неустойчивость возникает, когда взаимодействие поверхностей уменьшается примерно до  $1.6 \cdot 10^{-4}\tau$ . При структурном механизме взаимодействия поверхностей наибольшую величину  $|F|$  следует ожидать в области температур с большой величиной  $\xi$ . В смектических пленках это происходит вблизи температуры плавления. Наблюдаемое увеличение  $|F|$  вблизи  $T_C$  согласуется со структурным механизмом взаимодействия поверхностей. Причина различия поведения толстых пленок 11BSMHOV и ZLI-3488, а именно образования квазисмектической фазы в пленках ZLI-3488 в настоящее время до конца не ясна. Возможно это различие связано с различием фазового перехода в холестерик в объемных образцах этих веществ. В пленке 11BSMHOV плавление сегнетоэлектрика (переход  $\text{SmC}^* \rightarrow \text{N}^*$ ) является сильным фазовым переходом первого рода [23]. В пленке ZLI-3488 плавление ( $\text{SmA} \rightarrow \text{N}^*$ ) — слабый фазовый переход первого рода. В свою очередь, слабость фазового перехода первого рода (другими словами, его близость к непрерывному переходу) означает, что флуктуационные явления и, следовательно, подавление границами пленки флуктуационных мод с волновыми векторами, меньшими чем  $2\pi/L$ , могут играть существенную роль в стабилизации квазисмектических пленок.

Давление, связанное с зависимостью  $F$  от толщины пленки  $P_F = \partial F / \partial L$ , сжимает пленку, т. е. старается уменьшить ее толщину. Пленка с дискретными смектическими слоями может утоньшиться путем разрыва смектического слоя и образования дислокационной петли, что происходит при температуре утоньшения, когда образование дислокации не требует большой энергии [29]. Существование толстых квазисмектических пленок при высокой температуре не вписывается в существующие теории смектического упорядочения пленок [12–19]. Внутренность квазисмектической пленки находится в нематическом состоянии либо в смектическом со столь малой величиной параметра порядка, что разрыв смектических слоев не является препятствием для утоньшения пленки. Действительно, в то время как смектические пленки имеют фиксированное число слоев и изменение толщины происходит дискретно на целое число слоев, квазисмектические пленки неод-

нородны по толщине, причем изменение толщины происходит непрерывно (рис. 6б). Неоднородная по толщине пленка имеет большую площадь и, следовательно, большую поверхностную энергию  $\tau$ . Давление  $P_\tau = \gamma/r$ , связанное с изменением  $\tau$ , препятствует образованию в пленке участков неоднородной толщины ( $r$  — характерный радиус неоднородной толщины). По-видимому, это приводит к тому, что толстая квазисмектическая пленка сохраняется при высокой температуре. Проведенные нами измерения показали, что взаимодействия поверхностей в тонкой ( $L \sim 100$  нм) квазисмектической пленке как минимум на порядок меньше взаимодействия в смектической пленке. В пленках без смектического порядка взаимодействие поверхностей может быть связано с силами Ван дер Ваальса и Казимира (флуктуационный вклад в энергию взаимодействия) [35–37]. В общем случае свободная энергия (на единицу площади) пленки конечной толщины  $L$  содержит вклад, пропорциональный толщине  $\Delta\mu L/T$  (где  $\Delta\mu$  — разность химических потенциалов в объемной системе и пленке), и неаддитивный вклад, связанный с взаимодействием поверхностей пленки. Последний, кроме смектических структурных сил, о которых мы уже говорили выше, включает собственно ван-дер-ваальсову силу электромагнитной природы, а также так называемые псевдо-казимировы силы, связанные с тепловыми флуктуациями. Оба эти вклада могут быть представлены в интересующей нас области параметров в виде  $\Delta/L^2$ , где обобщенная константа Гамакера  $\Delta$  включает в себя флуктуации электромагнитного поля  $\Delta_{VdW}$ , флуктуации нематического директора  $\Delta_n$ , флуктуации модуля ориентационного параметра порядка  $\Delta_s$ , флуктуации плотности  $\Delta_\rho$ , флуктуации модуля смектического параметра порядка  $\Delta_\psi$  и флуктуации смещения смектических слоев  $L\Delta_u$  (где добавочный множитель  $L$  возник из более медленно убывания с  $L$  флуктуаций смещений):

$$\Delta = \Delta_{VdW} + \Delta_n + \Delta_s + \Delta_\rho + \Delta_\psi + L\Delta_u.$$

В области нематической фазы главный вклад дают  $\Delta_{VdW}$  и  $\Delta_n$ , в смектической фазе  $\Delta_{VdW}$  и  $L\Delta_u$  играют основную роль, а в окрестности точек фазовых переходов  $\Delta_\rho$ ,  $\Delta_s$  и  $\Delta_\psi$  тоже могут оказаться существенными. В типичных обстоятельствах флуктуационные силы меньше, чем имеющие среднеполевую природу смектические структурные силы. Однако в окрестности точек фазовых переходов или в условиях, когда структурные силы равны нулю, флуктуации и флуктуационные силы не должны быть забыты.



Нагрев смектической пленки 11BSMНОВ выше температуры  $T_C$  объемного фазового перехода приводит к уменьшению ее толщины. Этот процесс хорошо известен как послойное (или многослойное) утоньшение смектических пленок. Аналогично экспериментам [15] участок пленки меньшей толщины зарождался, как правило, у мениска. Краевая дислокация, разделяющая участки разной толщины, проходит через пленку, уменьшая ее толщину. Нами наблюдался при низкой температуре ( $T < T_C$ ) обратный процесс — утолщение смектических пленок. Участок пленки большей толщины отделялся от мениска и распространялся вдоль пленки, увеличивая количество смектических слоев в ней. Непосредственно после приготовления пленка, как правило, неоднородна по толщине. Такая пленка нестабильна и путем движения смектических слоев релаксирует к однородной толщине. Процесс релаксации зависит от температуры. На рис. 7 границы, разделяющие участки пленки разной толщины, двигаются при низкой температуре от мениска к центру пленки, увеличивая ее толщину. Нагрев выше  $T_C$  изменяет направление движения границ и пленка утоньшается. Таким образом, изменяя температуру, можно эффективно манипулировать толщиной пленки.

Наблюдаемый нами эффект утолщения смектических пленок может быть вызван несколькими факторами. Изменение радиуса дислокационной петли, разделяющей участки пленки разной толщины, связывается с изменением поверхностной энергии пленки и энергии дислокационной петли. В этой модели при балансе энергий радиус петли  $r_c$  элементарной дислокации остается постоянным [29], когда

$$\frac{1}{r_c} = \frac{\gamma d}{RE} + \frac{\Delta F}{E}, \quad (5)$$

где  $d$  — толщина смектического слоя,  $E$  — энергия дислокации. Второй член в правой части равенства (5) учитывает изменение взаимодействия поверхностей  $\Delta F$  в участках пленки двух толщин, разделенных дислокацией. Наблюдаемое нами утолщение возможно объяснить на основе уравнения (5), если критический радиус  $r_c$  дислокационной петли при  $T < T_C$  больше размера пленки. Для этого энергия элементарной дислокации  $E$  при низкой температуре должна быть около  $10^{-5}$  эрг/см, что на порядок превышает типичную величину энергии дислокации [26]. Следует, однако, отметить, что между пленкой и мениском (объемным резервуаром смектического вещества) может существовать разность давлений. При выводе уравнения (5) предполагает-

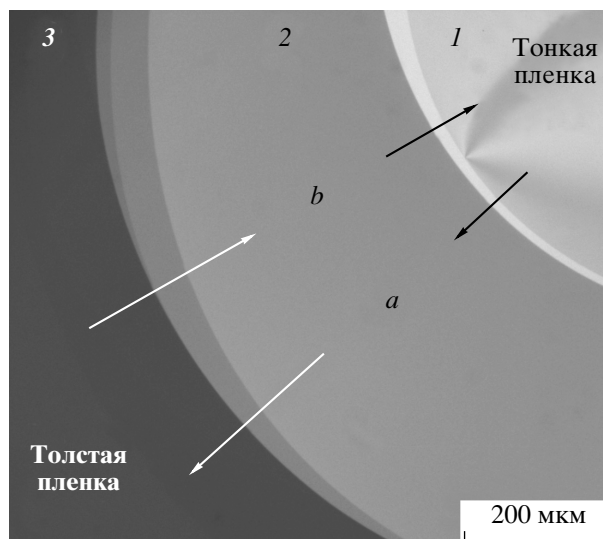


Рис. 7. Смектическая пленка 11BSMНОВ с участками различной толщины. При высокой температуре  $T > T_C$  смектические слои движутся от центра пленки к мениску, уменьшая ее толщину (*a*). Стрелки указывают направление движения вещества. При низкой температуре направление движения смектических слоев обратное (*b*), пленка утолщается. Число смектических слоев в различных участках пленки: 1 —  $N \approx 10$ , 2 —  $N \approx 50$ , 3 —  $N \approx 80$

ся, что материал, уходящий из пленки в мениск и на подложку, находится там в упорядоченном состоянии. В действительности смектические слои в мениске и на подложке могут быть сильно деформированы. В этом случае энергия смектического слоя в плоскости пленки может быть меньше энергии деформированного смектического слоя в мениске и на подложке. Это может привести к движению материала из мениска в свободно подвешенную пленку. При высокой температуре ( $T > T_C$ ) два фактора способствуют движению материала из пленки в мениск: (1) энергия дислокации  $E$  уменьшается при высокой температуре, (2) материал мениска находится в расплавленном состоянии, что исключает из рассмотрения энергию деформации смектических слоев. Еще один фактор, который следует учитывать при анализе движения смектических слоев в пленке (и на параллельной ей подложке), — наличие капиллярных сил на границе поверхности подложки и смектического материала, из которого готовится пленка.

Для полного понимания процессов, связанных с наличием у пленки специфического мениска, необходимо проведение дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 02-05-16675, 07-02-00390), ИНТАС (грант № 06-1000014-6462), Фонда содействия отечественной науке, а также гранта Президента РФ (МК-2382-2007.2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pieranski, L. Bieliard, J.-Ph. Tournelles, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumovlin, E. Rion, B. Jouvin, J.-P. Fénerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, and I. Kraus, *Physica A* **194**, 364 (1993).
2. W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii, and A. N. Shalaginov, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 181 (2003).
3. T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1384 (1994).
4. E. I. Demikhov, V. K. Dolganov, and K. P. Meletov, *Phys. Rev. E* **52**, R1285 (1995).
5. V. K. Dolganov, E. I. Demikhov, R. Fouret, and C. Gors, *Phys. Lett. A* **220**, 242 (1996).
6. S. Pankratz, P. M. Johnson, H. T. Nguyen, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **58**, R2721 (1998).
7. E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. R. Rieutord, and W. H. de Jeu, *Physica B* **248**, 191 (1998).
8. S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **60**, R2456 (1999).
9. S. Pankratz, P. M. Johnson, A. Paulson, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **61**, 6689 (2000).
10. P. Cluzeau, G. Joly, H. T. Nguyen, C. Gors, and V. K. Dolganov, *Phys. Rev. E* **62**, R5899 (2000).
11. A. Zywockinski, F. Picano, P. Oswald, and J. C. Géminard, *Phys. Rev. E* **62**, 8133 (2000).
12. L. V. Mirantsev, *Phys. Lett. A* **205**, 412 (1995).
13. Y. Martinez-Raton, A. M. Somoza, L. Mederos, and D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **55**, 2030 (1997).
14. E. E. Gorodetskii, E. S. Pikina, and V. E. Podnek, *ЖЭТФ* **115**, 61 (1999).
15. F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, *Phys. Rev. E* **63**, 021705 (2001).
16. A. N. Shalaginov and D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **63**, 031704 (2001).
17. L. V. Mirantsev, *Phys. Rev. E* **63**, 061701 (2001).
18. A. N. Shalaginov and D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **65**, 031715 (2002).
19. A. Poniewierski, P. Oswald, and R. Holyst, *Langmuir* **18**, 1511 (2002).
20. B. M. Ocko, A. Braslau, P. S. Pershan, J. Als-Nielsen, and M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 94 (1986).
21. P. Cluzeau, G. Joly, H. T. Nguyen, C. Gors, and V. K. Dolganov, *Liq. Cryst.* **29**, 505 (2002).
22. L. V. Mirantsev, *Liq. Cryst.* **27**, 491 (2000).
23. P. Cluzeau, M. Ismaili, A. Anakhar, M. Foulon, A. Bailleau, and H. T. Nguyen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sect. A* **362**, 185 (2001).
24. J. R. Lalanne, C. Destrade, H. T. Nguyen, and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. A* **44**, 6632 (1991).
25. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1970).
26. J. C. Géminard, R. Holyst, and P. Oswald, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1924 (1997).
27. H. Schüring and R. Stannarius, *Langmuir* **18**, 9735 (2002).
28. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V. K. Dolganov, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **72**, 031713 (2005).
29. P. Oswald, F. Picano, and F. Caillier, *Phys. Rev. E* **68**, 061701 (2003).
30. P. Mach, C. C. Huang, T. Stoebe, E. D. Wedell, T. Nguyen, W. H. de Jeu, F. Guittard, J. Naciri, R. Shashidhar, N. Clark, I. M. Jiang, F. J. Kao, H. Liu, and H. Nohira, *Langmuir* **14**, 4330 (1998).
31. M. Veum, C. Pettersen, P. Mach, P. A. Crowell, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **61**, R2192 (2000).
32. R. Jaquet and F. Schneider, *Phys. Rev. E* **67**, 021707 (2003).
33. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon, Oxford (1982).
34. P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
35. P. Ziherl, *Phys. Rev. E* **61**, 4636 (2000).
36. B. Markun and S. Žumer, *Phys. Rev. E* **73**, 031702 (2006).
37. I. N. de Oliveira and M. L. Lyra, *Phys. Rev. E* **70**, 050702(R) (2004).