

## Двухстадийная кристаллизация на поверхности смектических нанопленок

П. В. Долганов, К. И. Белов, В. К. Долганов

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

Поступила в редакцию 13 мая 2011 г.

В сверхтонких пленках смектического  $C$  жидкого кристалла изучено влияние поверхности и ограниченных размеров образца на кристаллизацию. Исследования проведены на нанопленках толщиной от 2 до нескольких десятков молекулярных слоев. Оптическими методами регистрировались переходы, происходящие в единичном поверхностном молекулярном слое. На поверхности пленок переходы происходят при температуре, на  $8^\circ\text{C}$  превосходящей температуру кристаллизации объемного образца. Обнаружено, что в поверхностных слоях происходит двухстадийная кристаллизация, при которой поверхность индуцирует переход в промежуточную структуру, отличающуюся от структуры фаз объемного образца.

Кристаллизация смектических жидких кристаллов (ЖК) может происходить непосредственно при охлаждении в результате фазового перехода первого рода или в две стадии с образованием промежуточной структуры с ориентационно упорядоченными связями [1]. Первый сценарий соответствует обычной кристаллизации, при которой образуются трансляционно упорядоченные кристаллические структуры. Двухстадийная кристаллизация была предсказана в работах Костерлица и Таулеса [2], Гальперина и Нельсона [3]. Она обнаружена в ряде веществ, образующих смектические ЖК [1, 4–10]. Следует отметить, что на возможность образования структур с нарушенной ротационной инвариантностью без нарушения трансляционной был указан Ландау [11]. Образование таких структур из атомов казалось малореальным, и их систематического поиска не проводилось. При двухстадийной кристаллизации охлаждение смектического ЖК приводит к переходу в структуру с ориентационно упорядоченными межмолекулярными связями в плоскостях смектических слоев. Упорядочение молекулярных связей имеет симметрию шестого порядка, с чем связано наименование этих структур – гексатики [1, 7]. Гексатики занимают промежуточное положение между жидкостью (или ЖК) и кристаллом. При дальнейшем охлаждении гексатик переходит в кристаллическое состояние с трехмерным трансляционным и ориентационным упорядочением молекул. В теории слабой кристаллизации тонких пленок Лебедева и Муратова [12] энергия дислокации больше  $kT$ , что исключает их рождение и образование структуры с ориентационно упорядоченными связями.

В настоящей работе исследуется влияние поверхности на кристаллизацию ЖК. Свободно подвешенные смектические пленки [7, 13, 14] являются удоб-

ными объектами для таких исследований. Смектические слои в пленках параллельны двум свободным поверхностям. Могут быть приготовлены пленки толщиной от двух до сотен молекулярных слоев, что позволяет проводить исследования влияния поверхности и малых размеров (толщины пленки) на структуру и фазовые переходы. Исследования проведены в пленках ЖК, в котором в объемном образце происходит переход из  $SmC$ -фазы с молекулами, наклоненными в смектических слоях, в  $StB$ -структуру, в которой молекулы перпендикулярны слоям. В ЖК-пленках визуализированы переходы в единичном поверхностном молекулярном слое. Обнаружено, что в поверхностном слое пленок происходит двухстадийная кристаллизация. Поверхность индуцирует переход в структуру, которая отличается как от высокотемпературной, так и от низкотемпературной фазы объемного образца. Переход на поверхности существенно сдвинут в высокотемпературную область ( $\Delta T \approx 8^\circ\text{C}$ ) по сравнению с переходом в объемном образце. В пленках толщиной в 3 и более молекулярных слоев переходы на двух поверхностях происходят независимо. В пленке толщиной в 2 молекулярных слоя переходы происходят одновременно в обоих слоях пленки. Во внутренних слоях более толстых пленок  $SmC$  структура переходит непосредственно в  $StB$ -фазу при температуре, близкой к температуре кристаллизации объемного образца. Обнаруженная двухстадийная поверхностная кристаллизация связывается с образованием гексатической структуры на поверхности пленки.

В работе исследуется смектический ЖК 4-гексилорифенил-4'-децилорифенилбензоат (ГОФДОБ), в котором при  $45^\circ\text{C}$  в объемном образце происходит переход из  $SmC$  в кристаллическую  $StB$ -фазу [15]. При переходе происходит изменение двух парамет-

ров: угла наклона молекул и упорядочения молекул в слоях. Измерения проведены на пленках толщиной от 2 до нескольких десятков молекулярных слоев. Пленки готовились в круглом отверстии (диаметром от 3 до 5 мм) тонкой стеклянной пластины. Толщина пленки (число молекулярных слоев  $N$ ) определялась по интенсивности отраженного света [16]. В наклонных смектиках, в частности в  $SmC$ -фазе, ориентация молекул в плоскости слоев описывается двумерным (2D) вектором (так называемым  $c$ -директором [4]). Он представляет собой проекцию длинных осей молекул на плоскость слоев. Ориентация  $c$ -директора образует 2D-поле молекулярного упорядочения. При исследовании нанопленок использовался метод деполяризованной микроскопии в отраженном свете (ДМОС) [17–19], обладающий высокой чувствительностью при определении ориентации поля  $c$ -директора. Ранее несколькими группами исследователей [20, 21] проводились прецизионные измерения поверхностного натяжения в нанопленках. Эти исследования выявили аномальное поведение поверхностного натяжения в области температур 48–53 °С. Было предположено [20, 21], что обнаруженная аномалия связана с фазовым переходом в поверхностных слоях. Однако прямых наблюдений фазового перехода в нанопленках различных толщин до настоящего времени проведено не было. Использование в настоящей работе деполяризованной микроскопии в отраженном свете позволило визуализировать поле молекулярного упорядочения в плоскости слоев, регистрировать переходы в единичном молекулярном слое на поверхности пленки.

На рис. 1 приведены фотографии структур, образующихся в пленке толщиной в 3 молекулярных слоя при различных температурах. При температуре выше 54 °С пленка находится в  $SmC$  фазе (рис. 1а). Более светлые и темные участки отвечают различной ориентации молекул ( $c$ -директора) в плоскости пленки. Характерными особенностями  $SmC$ -структуры являются плавный переход между участками с различной ориентацией молекул и длинноволновые флуктуации ориентации  $c$ -директора. В деполяризованной микроскопии флуктуации проявляются в локальном изменении интенсивности отраженного света (мерцаниях). При охлаждении ниже 53 °С в пленке наблюдается переход, при котором жидкокристаллический характер пленки сохраняется, однако текстура (рис. 1б) и ориентационная динамика поля  $c$ -директора изменяются кардинально. Пленка разбивается на домены. Плавное изменение ориентации  $c$ -директора в  $SmC$  (рис. 1а) после перехода заменя-

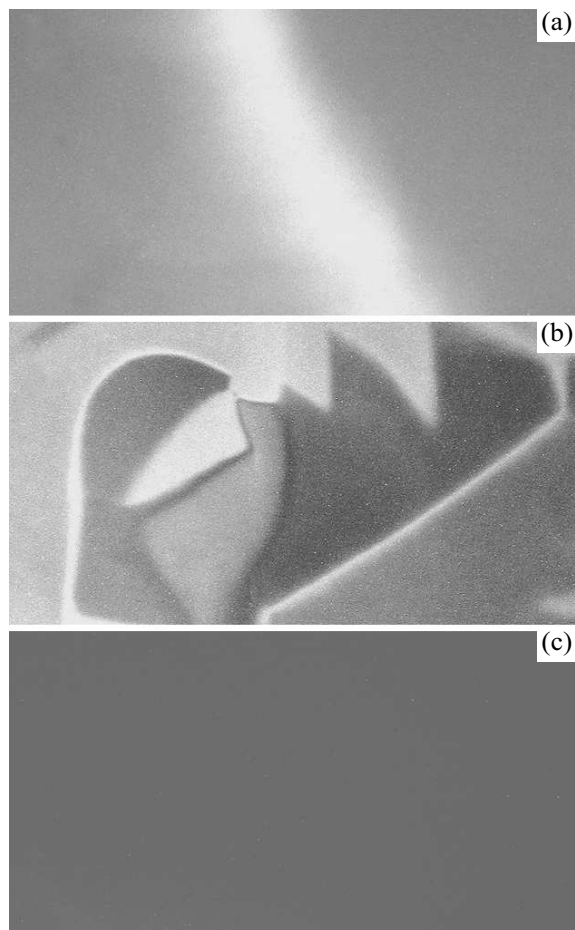


Рис. 1. Трансформация структуры пленки толщиной в 3 молекулярных слоя при ее охлаждении. (а) Пленка в  $SmC$ -фазе. Темные и светлые участки соответствуют различной ориентации  $c$ -директора в плоскости пленки;  $T = 55.5$  °С. (б) Фазовый переход произошел в двух поверхностных слоях;  $T = 51$  °С. (с) Пленка в  $CgB$ -фазе, молекулы перпендикулярны плоскости слоев;  $T = 45$  °С. ДМОС. Горизонтальный размер фотографий 517 мкм

ется резкой переориентацией на границах доменов (рис. 1б). Ориентация молекул внутри доменов, как правило, однородна. После перехода резко уменьшаются длинноволновые флуктуации  $c$ -директора. Аналогичные переходы наблюдались нами в пленках всех исследованных толщин. В пленках с  $N > 2$  переходы происходят при температуре около 53 °С (кружки на рис. 2). Это на 8 °С превосходит температуру перехода  $SmC$  в  $CgB$  в объемном образце. В двухслойной пленке переход наблюдается при еще более высокой температуре (около 55 °С). Как и у веществ с  $SmA$  фазой [1, 7], высокотемпературные переходы следует связать с переходами в поверхностных слоях пленки.

При дальнейшем охлаждении пленки наблюдается еще один переход (ромбы на рис. 2) вблизи тем-

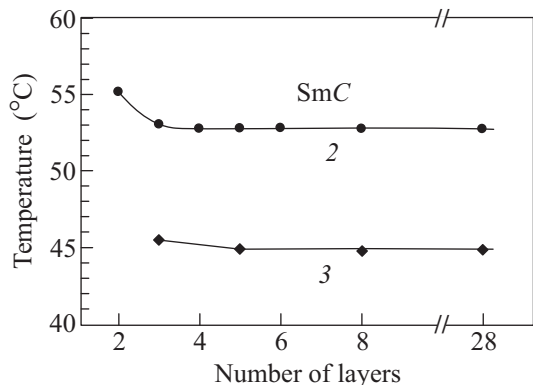


Рис. 2. Температуры переходов в пленках различных толщин. Кругжками показаны температуры переходов в поверхностных слоях пленок. Ромбями показаны температуры переходов в кристаллическое состояние. Некоторые пленки ( $N = 4, 6$ ) разрушались при охлаждении до перехода в кристаллическое состояние

пературы объемного фазового перехода в кристаллическое состояние ( $45^\circ\text{C}$ ). После этого перехода пленка становится оптически изотропной (рис. 1с), т.е. длинные оси молекул ориентируются перпендикулярно плоскости пленки. Близость температуры перехода к температуре кристаллизации объемного образца и ориентация молекул, перпендикулярная плоскости слоев, указывают на переход пленки в кристаллическое состояние, соответствующее объемному образцу ( $\text{CrB}$ ). Как и в экспериментах по измерению поверхностного натяжения [21], вблизи температуры кристаллизации пленки становились неустойчивыми. Следует отметить, что не во всех пленках удавалось наблюдать переход в кристаллическое состояние (рис. 2). В процессе кристаллизации или при температуре несколько выше температуры кристаллизации пленки во многих случаях разрушались (лопались). Причина, по-видимому, состоит в том, что при кристаллизации происходит существенное изменение плотности вещества, что приводит к сильным упругим напряжениям в пленке и к ее разрушению.

Остановимся более подробно на переходах в поверхностных слоях пленки ( $T \approx 53^\circ\text{C}$ ; рис. 2). В описаниях ранее проводившихся экспериментов на пленках жидкокристаллических веществ [1] сообщалось о наблюдении одного перехода, связанного с трансформацией структуры поверхностных слоев. Переходы на двух поверхностях или происходили одновременно, или же применявшиеся экспериментальные методы не могли регистрировать переходы на каждой из поверхностей. Используемая нами методика ДМОС позволила визуализировать переходы на каждой из поверхностей пленки. Обнаружено, что высокотем-

пературный переход ( $T \approx 53^\circ\text{C}$ ) в действительности состоит из двух переходов, которые происходят на каждой из поверхностей. Рис. 3 иллюстрирует транс-

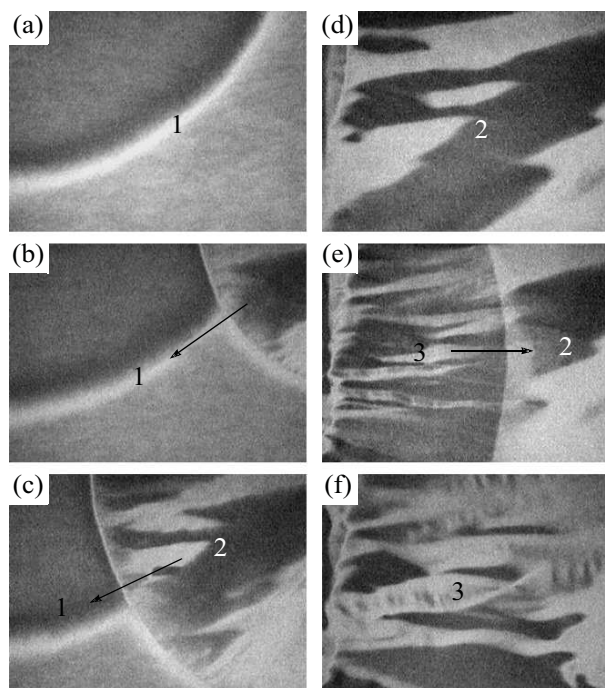


Рис. 3. Фазовые переходы в пленке толщиной в 5 молекулярных слоев. (а) SmC-фаза (состояние 1 на рис. 4). (b), (c) Движение фронта перехода (справа налево) на одной из поверхностей пленки (переход из состояния 1 в состояние 2 на рис. 4). (d) Пленка, в которой переход произошел на одной поверхности (состояние 2 на рис. 4). (e) Движение фронта перехода на второй поверхности пленки (переход из состояния 2 в состояние 3 на рис. 4). (f) Пленка, в которой переходы произошли на двух поверхностях (состояние 3 на рис. 4). Пленка охлаждалась от  $T = 54^\circ\text{C}$  (а) до  $T = 52.6^\circ\text{C}$  (f). ДМОС. Горизонтальный размер фотографий 950 мкм

формацию текстуры пленки толщиной в 5 молекулярных слоев при ее охлаждении. Последовательность состояний, которые образуются в пленке, отмечена цифрами на рис. 3 и схематически представлена на рис. 4. На рис. 3а показана пленка при  $54^\circ\text{C}$  в SmC-фазе. При охлаждении до  $T \approx 53^\circ\text{C}$  при наблюдении пленки с использованием ДМОС можно видеть два последовательных перехода (рис. 3b, c – первый переход, рис. 3e – второй переход). Рис. 3b, c показывают движение фронта перехода (справа налево) на одной из поверхностей пленки. На второй поверхности пленки (рис. 3e) переход несколько сдвинут по времени относительно первого перехода. В данном случае он происходит, когда на первой поверхности переход произошел во всем слое пленки (рис. 3d). Второй пе-

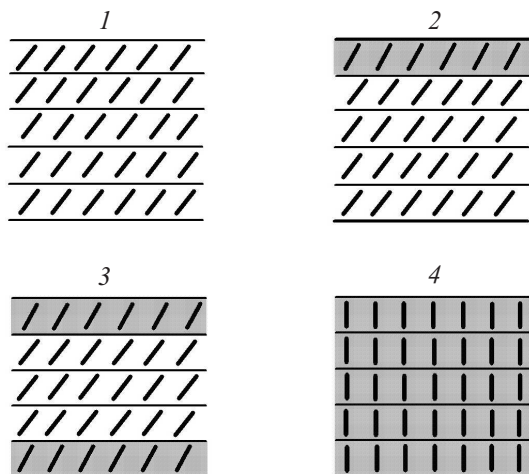


Рис. 4. Схематическое изображение состояний пленки, в которой при охлаждении последовательно происходят переходы в поверхностных слоях. Сметические слои расположены горизонтально. В  $SmC$ -структуре 1 молекулы наклонены по отношению к нормали сметических слоев; 2 – пленка, в которой фазовый переход произошел в одном поверхностном слое. 3 – сэндвичевая структура, в которой фазовый переход произошел в двух поверхностных слоях; 4 – переход в кристаллическую фазу ( $CrB$ ) произошел во всей пленке. Длинные оси молекул перпендикулярны слоям

реход происходит практически при той же температуре ( $\Delta T < 0.1^\circ C$ ), что и первый.

Пленка, в которой переходы произошли на двух поверхностях (рис. 3f), сохраняется при охлаждении в интервале температур  $7-8^\circ C$ . При ее нагреве можно также наблюдать два перехода с образованием  $SmC$ -структуры при  $T > 53^\circ C$ . Динамика переходов зависит от скорости охлаждения и нагрева. При малой скорости может наблюдаться только один переход, при котором трансформация структуры на двух поверхностях пленки происходит одновременно. На рис. 4 схематически показаны состояния пленки: 1 –  $SmC$ -фаза (рис. 3a); 2 – пленка, в которой переход произошел на одной поверхности (рис. 3d); 3 – переход произошел в двух поверхностных слоях (рис. 3f); 4 – переход произошел во всей пленке. На ранее обсуждавшемся рис. 1b показана трехслойная пленка, в которой переходы произошли на двух поверхностях. Переходы происходят аналогично тому, как это было описано для пленки в 5 молекулярных слоев. Независимые (разделенные во времени) переходы на двух поверхностях наблюдались нами во всех пленках, в которых поверхностные слои отделены друг от друга, т.е. в пленках с числом слоев больше двух. В пленке толщиной в два молекулярных слоя поверхностные

слои соприкасаются и переходы в них происходят одновременно. Однако уже одного промежуточного молекулярного слоя ( $N = 3$ ) достаточно, чтобы переходы происходили отдельно на каждой из поверхностей пленки. Явно выраженный фронт перехода и гистерезис при охлаждении и нагреве ( $\Delta T \sim 0.2^\circ C$ ) говорят о том, что наблюдающиеся переходы являются переходами первого рода. Наличие переходов первого рода и образование промежуточной структуры указывают на то, что переходы на поверхности в данном случае не описываются теорией Ландау слабой кристаллизации [12], согласно которой переход происходит непосредственно из сметика в кристаллическую фазу.

Наличие изолированных переходов на каждой из поверхностей, а также тот факт, что переходы происходят только в одном поверхностном слое, указывают на малую корреляционную длину (порядка толщины слоя), связанную с образованием промежуточной структуры при  $T \approx 53^\circ C$ . В то же время две поверхности жестко связаны между собой по другому параметру – одинаковой ориентации плоскости наклона молекул. Следствием этого является образование ориентационно упорядоченных областей, включающих как внутренние (с  $SmC$ -структурой), так и поверхностные слои. Корреляционная длина ориентационного упорядочения составляет несколько десятков молекулярных слоев.

При охлаждении сметических пленок поверхность, как правило, индуцирует переход в структуру низкотемпературной фазы. В исследуемом жидком кристалле при  $T \approx 53^\circ C$  следовало бы ожидать образования на поверхности  $CrB$ -структуры. Измерение оптической анизотропии пленок, связанной с наклоном молекул в слоях, показало, что в действительности на поверхности образуется структура, существенно отличающаяся от низкотемпературной фазы. В ДМОС мерой анизотропии служит величина поворота анализатора  $\Delta\psi$  (относительно скрещенного с поляризатором положения), необходимого для затемнения образца при поляризации падающего излучения под углом  $45^\circ$  к  $c$ -директору [17]. В пленках, находящихся в  $SmC$ -фазе,  $\Delta\psi$  до перехода ( $T > 53^\circ C$ ) составляет величину  $\Delta\psi = 1.1 \pm 0.2^\circ$ . После перехода в однодоменных участках трехслойной пленки  $\Delta\psi = 0.9 \pm 0.2^\circ$ . Большая величина  $\Delta\psi$ , остающаяся после перехода, означает, что в отличие от объемного образца, в котором после перехода  $SmC \rightarrow CrB$  молекулы ориентируются перпендикулярно слоям, в пленке после высокотемпературного перехода не только в центральном слое, но и в поверхностных слоях молекулы наклонены. Непосред-

ственным указанием на то, что в поверхностных слоях молекулы наклонены, служит переход в пленке толщиной  $N = 2$ . В двухслойной пленке при температуре около  $55^\circ\text{C}$  происходит переход в структуру, анизотропную в плоскости смектических слоев, т.е. в структуру с наклонным упорядочением молекул.

Наблюдаемое нами необычное поведение может быть связано с расщеплением  $\text{SmC} \rightarrow \text{CrB}$ -перехода в поверхностном слое на два перехода:  $\text{SmC} \rightarrow$ наклонный гексатик  $\rightarrow \text{CrB}$ . Подобного типа расщепление с образованием гексатической фазы наблюдалось в случае объемного перехода из  $\text{SmA}$  в  $\text{CrB}$ -структуру:  $\text{SmA} \rightarrow$ гексатик  $\rightarrow \text{CrB}$  [22–24], т.е. для перехода с сохранением ориентации молекул, перпендикулярной плоскости слоев. Наличие наклонного гексатика на поверхности в нашем случае объясняет кардинальное изменение текстуры и “замораживание” флуктуаций  $c$ -директора. После перехода ориентация  $c$ -директора во внутренних слоях закреплена на границе с поверхностным слоем. Она определяется ориентацией  $c$ -директора в поверхностном слое. Длинноволновые флуктуации во внутренних слоях пленки практически полностью подавлены.

В тонких пленках смектика- $C$  из-за поверхностного упорядочения угол наклона молекул в поверхностных слоях больше, чем в объеме. Это, в частности, приводит к возникновению в пленках приповерхностной поляризации. Наличие у тонких пленок слоевой электрической поляризации может способствовать образованию промежуточных структур на поверхности пленок.

Таким образом, кристаллизация поверхностных слоев кардинально отличается от кристаллизации в объеме образца. В статье сообщается о наблюдении (визуализации) последовательных структурных переходов в единичных молекулярных слоях на двух поверхностях нанопленок. Обнаружено, что поверхность индуцирует образование промежуточной структуры, не наблюдающейся в объемном образце. Переход в нее происходит при температуре на  $8^\circ\text{C}$  выше температуры кристаллизации. Переходы на поверхности не описываются теорией слабой кристаллизации [12], при которой смектик непосредственно переходит в кристаллическую фазу. Наличие изолированных переходов у поверхности говорит о малой величине межслоевого взаимодействия, ответственного за слоевые переходы. В то же время взаимодействие, ответственное за наклонную ориентацию молекул в слоях, имеет существенную межслоевую составляющую, приводящую к корреляции ориентации молекул в различных слоях пленки.

Работа поддержана грантами РФФИ (# 11-02-01028 и # 11-02-01424) и грантом # МК-2458.2011.2. Авторы выражают благодарность Е.И. Кацу за ценное обсуждение и Б.М. Болотину за люминесцирующие вещества.

1. T. Stoebe and C. C. Huang, *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 2285 (1995).
2. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973).
3. B. I. Halperin and D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121 (1978).
4. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1993).
5. R. Pindak, D. E. Moncton, S. C. Davey, and J. W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1135 (1981).
6. R. Pindak, W. O. Springer, D. J. Bishop et al., *Phys. Rev. Lett.* **48**, 173 (1982).
7. V. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii, and A. N. Shalaginov, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 181 (2003).
8. C. Y. Chao, M. T. Hsu, W. J. Hsieh et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247801 (2004).
9. F. Mercuri, S. Paoloni, U. Zammit et al., *Phys. Rev. E* **74**, 041707 (2006).
10. M. Stojanovic, A. Bubnov, D. Z. Obadovic et al., *Phase Transitions* **84**, 380 (2011).
11. Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937).
12. В. В. Лебедев, А. Р. Муратов, *ФТТ* **32**, 837 (1990).
13. P. Pieranski, L. Bieliard, J.-Ph. Tournelles et al., *Physica A* **194**, 364 (1993).
14. C. Bahr, *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 3051 (1994).
15. M. Veum, P. Messman, Z. Q. Liu et al., *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 5151 (2003).
16. М. Борн, Э Вольф, *Основы оптики*, М.: Наука, 1970, 856 с. [M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1964].
17. D. R. Link, G. Natale, R. Shao et al., *Science* **84**, 3665 (1999).
18. P. V. Dolganov, E. I. Demikhov, Yoshiichi Suzuki, and Atsuo Fukuda, *ЖЭТФ* **122**, 840 (2002) [*JETP* **95**, 728 (2002)].
19. P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, E. I. Kats et al., *Phys. Rev. E* **75**, 031706 (2007).
20. M. Veum, C. Pettersen, P. Mach et al., *Phys. Rev. E* **61**, R2192 (2000).
21. H. Schuring, C. Thieme, and R. Stannarius, *Liq. Cryst.* **28**, 241 (2001).
22. C. Y. Chao, C. F. Chou, J. T. Ho et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2750 (1996).
23. A. Fera, B. I. Ostrovskii, D. Sentenac et al., *Phys. Rev. E* **60**, R5033 (1999).
24. C. Y. Chao, T. C. Pan, C. F. Chou, and J. T. Ho, *Phys. Rev. E* **62**, R1485 (2000).