

15,13

Поверхностное натяжение свободно подвешенных смектических пленок

© А.В. Захаров, А.А. Вакуленко

Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: avak2vale@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2010 г.)

В рамках обобщенной среднеполевой модели, учитывающей анизотропные взаимодействия между ближайшими соседями молекул (образующих свободно подвешенные смектические пленки (СПСП)) и стабилизирующие влияние границ раздела фаз смектик/воздух, было проведено численное исследование структурных и термодинамических свойств этих систем в процессе их послойного утоньшения. Результаты расчета поверхностного натяжения γ частично флуорированного жидкокристаллического соединения, образованного молекулами 5-*n*-алкил-2-(4-*n*-(перфлуороалкил-метиленоксид))пентила (H10F5MOPP), показали, что величина γ , приходящаяся на одну молекулу СПСП, претерпевает скачкообразный рост в процессе послойного утоньшения пленки. При этом размерная величина поверхностного натяжения в процессе утоньшения 25-слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, незначительно колеблется в пределах порядка ~ 19 dyne/cm, что находится в согласии с экспериментальными данными ~ 14 dyne/cm для этого жидкокристаллического соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00010-а).

1. Введение

Одна из интереснейших особенностей смектических жидких кристаллов (ЖК) состоит в том, что они при определенных термодинамических условиях способны образовывать свободно подвешенные смектические пленки (СПСП) [1]. Эти СПСП образуют такую слоистую структуру, при которой в каждом смектическом слое длинные оси молекул, образующих ЖК-фазу, флуктуируют относительно нормали к этим слоям, причем толщина каждого слоя порядка длины ЖК-молекулы. Поскольку эти нормали параллельны друг другу и нормали к СПСП, толщины этих пленок кратны толщине единичного смектического слоя. Экспериментально с использованием оптических методов было показано, что по мере нагревания *N*-слойной смектической пленки происходит выдавливание одного или нескольких ЖК-слоев в резервуар (мениск), который необходим для поддержания стабильного состояния пленки [1]. Так, в экспериментальной работе [2] было показано, что в процессе нагревания 25-слойной смектической пленки, образованной молекулами 5-*n*-алкил-2-(4-*n*-(перфлуороалкил-метиленоксид))пентила (H10F5MOPP), при температуре выше температуры фазового перехода смектик-А—изотропное состояние в объеме ЖК-фазы ($T_{AI}(\text{bulk})$) начинается процесс послойного выдавливания внутренних смектических слоев. При этом сначала выдавливается 10 смектических слоев, затем 4 и далее по одному слою, заканчивая двухслойной смектической пленкой, которая рвется при температуре $T_{AI}(N=2) \sim 385$ К, что на ~ 27 К выше температуры $T_{AI}(\text{bulk}) \sim 358$ К. При этом выполняется следующая последовательность послойного

утоньшения СПСП: $25 \rightarrow 15 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow \dots \rightarrow 2$ [2]. Оптические и калориметрические измерения также показали, что процессу выдавливания определенного числа слоев в квазидвумерной (2D) СПСП предшествует процесс внутреннего разупорядочения одного или нескольких смектических слоев по мере роста температуры [2], что выражается в резком уменьшении величин как ориентационных, так и трансляционных параметров порядка (ПП), соответствующих внутренним слоям СПСП. Такой механизм плавления 2D СПСП, когда разупорядочение начинается с внутренних слоев пленки и распространяется к ее границам, противоположен традиционному процессу плавления трехмерных (3D) упорядоченных систем, таких как кристаллы или металлы, в которых с ростом температуры разупорядочение начинается с границы твердого тела [3].

Таким образом, послойное утоньшение СПСП демонстрирует, как сильно может трансформироваться фазовый переход в 2D-системах по сравнению с 3D-системами. В таких низкоразмерных системах плавление заменяется серией переходов, при которых толщина пленки уменьшается на один или несколько смектических слоев, а сами СПСП не плавятся при температуре $T_{AI}(\text{bulk})$. По сути дела $T_{AI}(\text{bulk})$ в СПСП заменяется на температуру $T_{AI}(N)$, при которой происходит разрушение *N*-слойной СПСП, и по существу число слоев *N* становится дискретным параметром системы, уменьшение которого позволяет пленке оставаться устойчивой и трансляционно упорядоченной. Две поверхности смектической пленки граничат с воздухом; таким образом, эти поверхности представляют собой физические границы раздела двух сред. При этом поверхностное натяжение этих границ подавляет флуктуации молекул

в приповерхностных смектических слоях, и их амплитуды заметно меньше, чем в объеме СПСП. Следует отметить, что пространственная неоднородность ПП по сечению СПСП ведет к существенным изменениям физических характеристик этих пленок по сравнению с объемными образцами. Так, наряду с процессом послойного утоньшения СПСП, вызванного ростом температуры, наблюдается аномальное поведение теплоемкости [2,4,5] и смачивания [6,7]. Например, аномалии в поведении теплоемкости C_p СПСП характеризуются расходимостями C_p по мере того, как $T \rightarrow T_{AI}(N)$, а также скачкообразным уменьшением величины C_p в процессе утоньшения ЖК-пленки [4,5].

Другое явление, которое заслуживает особого внимания, это явление поверхностного натяжения (ПН), которое ответственно за устойчивость СПСП. Экспериментальные данные, полученные оптическими методами, свидетельствуют о том, что величина поверхностного натяжения Γ СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, практически не меняется для N -слойных смектических пленок при фиксированной температуре $T \approx 353$ К, начиная со 100-слойной и заканчивая двухслойной пленкой, и равна ~ 14 дине/см [8]. Следует отметить, что к настоящему моменту отсутствует теоретическое описание поверхностного натяжения СПСП; таким образом, основной целью настоящей теоретической работы является термодинамическое описание поверхностного натяжения в рамках обобщенной среднеполевой модели [5].

2. Модель

Исследование структурных и термодинамических свойств СПСП, таких как ориентационные и трансляционные ПП, свободная энергия Гельмгольца, энтропия и ПН, проведено в рамках обобщенной среднеполевой модели [5] с учетом анизотропных сил [9]. Эта модель подразумевает, что смектическая пленка соединена с двух концов с резервуаром (мениском), в который в процессе утоньшения пленки происходит сброс выдавливаемых поверхностными силами разупорядоченных изотропных слоев. Рассмотрим в первом приближении, что этот резервуар оказывает слабое влияние на термодинамическое состояние N -слойной СПСП. Таким образом, будем рассматривать только N дискретных взаимодействующих друг с другом смектических слоев, подвергнутых со стороны ограничивающих поверхностей ЖК/воздух стабилизирующему воздействию. Будем считать, что каждый слой имеет толщину d порядка длины ЖК-молекулы. При этом будем предполагать, что N -слойная СПСП, образованная $M = \sum_{i=1}^N N_i$ молекулами, занимает объем V . Здесь N_i — число молекул в i -м слое. Будем считать, что молекулы i -го слоя взаимодействуют только между собой и молекулами двух соседних слоев: верхнего ($i+1$) и нижнего ($i-1$). Поскольку мы рассматриваем N -слойную смектическую пленку при

фиксированной температуре T и объеме V в качестве устойчивой термодинамической системы, характеризующейся гомеотропной ориентацией директора на границе раздела ЖК/воздух, можно предположить, что эффективное стабилизирующее взаимодействие ЖК-молекул, принадлежащих двум граничным слоям ($i=1$ и $i=N$), сильнее, чем взаимодействие ЖК-молекул в объеме СПСП. Это позволяет нам ввести характерный параметр W_0 , ответственный за стабилизирующее влияние границ раздела ЖК/воздух, величина которого больше величины параметра V_0 ($W_0 > V_0$), ответственного за взаимодействие ЖК-молекул в объеме СПСП [5]. В рамках этого подхода можно ввести N анизотропных эффективных потенциалов Φ_i ($i=1, \dots, N$), соответствующих каждому смектическому слою i [5,9],

$$\begin{aligned} \Phi_1(z_1, \theta_1) &= -\frac{V_0}{3} \left[\frac{W_0}{V_0} q_1 + q_2 \right. \\ &\quad \left. + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_1}{d}\right) \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_1 + \sigma_2\right) \right] P_2(\cos \theta_1), \\ \Phi_{1 < i < N}(z_i, \theta_i) &= -\frac{V_0}{3} \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} q_j \right. \\ &\quad \left. + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_i}{d}\right) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j \right] P_2(\cos \theta_i), \\ \Phi_N(z_N, \theta_N) &= -\frac{V_0}{3} \left[\frac{W_0}{V_0} q_N + q_{N-1} \right. \\ &\quad \left. + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_N}{d}\right) \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_N + \sigma_{N-1}\right) \right] P_2(\cos \theta_N), \end{aligned} \quad (1)$$

где z_i — расстояние вдоль оси z , направленной вдоль нормали к i -му смектическому слою, θ_i — полярный угол, образованный длиной осью молекулы и осью z , $P_2(\cos \theta_i)$ — полином Лежандра второго порядка, V_0 — параметр системы, связанный с температурой перехода нематик–смектик для данного ЖК-соединения и определяющий температурную шкалу модели [5,9], W_0 — параметр системы, соответствующий эффективному стабилизирующему поверхностному взаимодействию, $\alpha = 2 \exp\left[-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2\right]$ — еще один параметр системы, характеризующий длину алкильных „хвостов“ ЖК-молекул, изменяющийся в пределах $0 \leq \alpha \leq 2$ [9]. Здесь r_0 — характеристическая длина, ассоциирующаяся с ядром ЖК-молекулы. Оба ПП, ориентационный q_i и трансляционный σ_i , соответствующие i -му слою, удовлетворяют системе самосогласованных нелинейных уравнений [5]

$$q_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_i, \quad (2)$$

$$\sigma_i = \left\langle \cos\left(\frac{2\pi z_i}{d}\right) P_2(\cos \theta_i) \right\rangle_i, \quad (3)$$

где $\langle \dots \rangle_i$ — среднее статистико-механическое, усредненное с помощью одночастичной функции распределе-

ния, соответствующей i -му слою,

$$h_i(z_i, \theta_i) = A_i^{-1} \exp\left[-\frac{\Phi_i}{k_B T}\right]. \quad (4)$$

Здесь A_i — нормировочная постоянная, k_B — постоянная Больцмана. Набор ПП q_i и σ_i , соответствующих i -му смектическому слою в N -слойной СПСП, может быть получен решением системы $2N$ нелинейных интегральных уравнений (2)–(4) при фиксированном числе слоев N , температуре T и двух параметрах системы: α и W_0/V_0 .

Располагая набором q_i и σ_i ($i = 1, \dots, N$), мы можем рассчитать безразмерную свободную энергию Гельмгольца, приходящуюся на одну молекулу СПСП [5],

$$f_1 = \frac{1}{6} \left[\frac{W_0}{V_0} q_1 \left(\frac{W_0}{V_0} q_1 + q_2 \right) + \alpha \frac{W_0}{V_0} \sigma_1 \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_1 + \sigma_2 \right) - 2\theta \ln Q_1 \right],$$

$$f_{1 < i < N} = \frac{1}{6} \left[q_i \sum_{j=i-1}^{i+1} q_j + \alpha \sigma_i \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j - 2\theta \ln Q_i \right], \quad (5)$$

$$f_N = \frac{1}{6} \left[\frac{W_0}{V_0} q_N \left(\frac{W_0}{V_0} q_N + q_{N-1} \right) + \alpha \frac{W_0}{V_0} \sigma_N \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_N + \sigma_{N-1} \right) - 2\theta \ln Q_N \right],$$

где $\theta = \frac{3k_B T}{V_0}$ — безразмерная температура, $f_i = \frac{F_i}{N_i V_0}$ — безразмерная свободная энергия Гельмгольца, соответствующая i -му слою, $f = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i$ — полная безразмерная свободная энергия Гельмгольца, приходящаяся на одну молекулу СПСП, и $Q_i = \frac{1}{d} \int_{(i-1)d}^{id} dz \int_0^1 h_i(x, z) dx$ ($i = 1, \dots, N$) — частичная функция, соответствующая i -му слою. Безразмерная энтропия системы, приходящаяся на одну молекулу $s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i$, равна

$$-\theta s_i = 6f_i + \theta \ln Q_i \quad (i = 1, \dots, N). \quad (6)$$

Здесь $s_i = \frac{S_i}{N_i k_B}$ — безразмерная энтропия, соответствующая i -му слою СПСП. И наконец, безразмерное поверхностное натяжение СПСП γ , приходящееся на одну молекулу СПСП при постоянном объеме $v = \frac{V}{M}$, равно

$$\gamma = \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right)_{p, v, \theta} = - \left(z \frac{\partial f}{\partial z} \right)_{p, v, \theta}, \quad (7)$$

где $\gamma = \Gamma \frac{a}{V_0}$, $a = \bar{a} d^3$ — площадь, приходящаяся на одну молекулу СПСП при постоянных p , v и θ . Здесь p — безразмерное давление, приходящееся на одну ЖК-молекулу СПСП. При расчете поверхностного натяжения СПСП [10] $\Gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{p, v, T} = - \frac{1}{A} \left(z \frac{\partial F}{\partial z} \right)_{p, v, T}$ был учтен тот факт, что $V = ANd = \text{const}$. Здесь A —

площадь границы раздела ЖК-пленка/воздух. Уравнения (1)–(7) образуют самосогласованную термодинамическую систему, которая позволяет рассчитать как структурные, так и термодинамические свойства СПСП при фиксированных параметрах системы: N , α и W_0/V_0 . С учетом результатов экспериментальных исследований, проведенных с 25-слойной частично флуорированной пленкой H10F5MOPP [2,8], величина параметра N выбрана равной 25. Согласно теории Мак-Миллана [9], фазовый переход первого рода смектик-А–изотропное состояние осуществляется при $\alpha \geq 0.98$; следовательно, наш выбор $\alpha \geq 1.05$ вполне согласуется с последним ограничением. Что касается выбора параметра W_0/V_0 , то мы руководствовались тем фактом, что параметризация $W_0/V_0 = 5$ позволила достоверно описать поведение теплоемкости C_v в процессе утоньшения 25-слойной пленки, образованной молекулами H10F5MOPP [2,5]. Следует отметить, что величина параметра $V_0 = 2.2 \cdot 10^{-20}$ J была рассчитана на основании того факта, что для $\alpha = 1.05$, согласно теории [9], значение $k_B T_{AI}(\text{bulk})/0.2202V_0 = 1.021$. Следует также отметить, что в наших расчетах величина безразмерной температуры $\theta = 3k_B T/V_0$ варьировалась между 0.6 (~ 318.2 K) и 0.8 (~ 424.3 K).

3. Результаты вычислений структурных и термодинамических свойств смектических пленок

Влияние температуры на ориентационные $q_i(\theta)$ и трансляционные $\sigma_i(\theta)$ ПП 25-слойной СПСП было исследовано численно посредством решения системы $2N$ нелинейных интегральных уравнений (2)–(4) и представлено на рис. 1, *a* и *b*. При этом были выбраны следующие параметры системы: $N = 25$, $\alpha = 1.05$

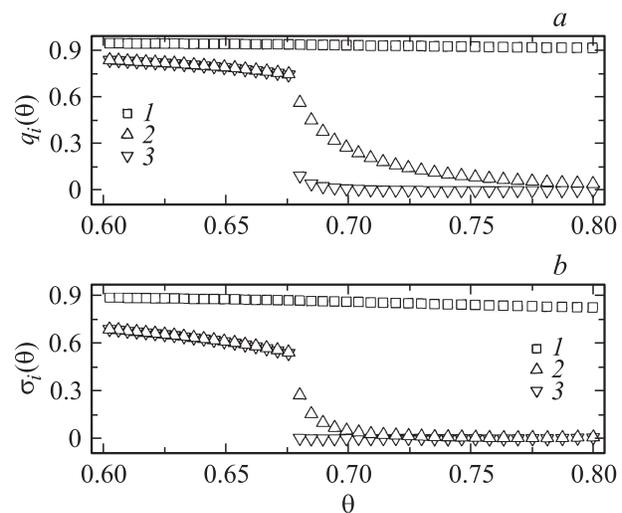


Рис. 1. Ориентационный q_i (*a*) и трансляционный σ_i (*b*) ПП в зависимости от безразмерной температуры $\theta = 3k_B T/V_0$ для значений $i = 1$ (1), 5 (2) и 10 (3).

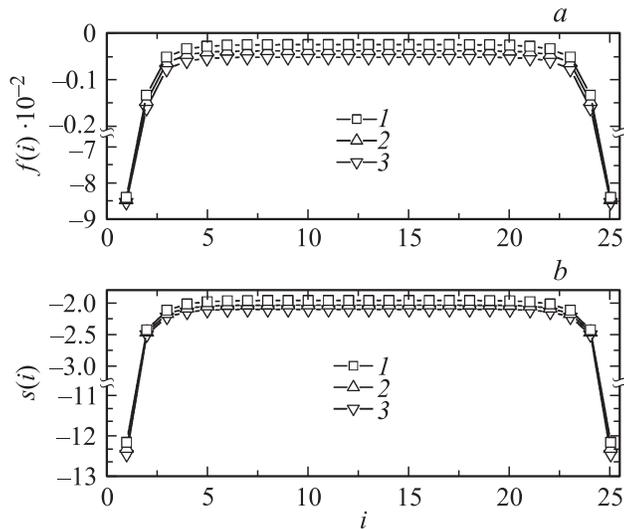


Рис. 2. Профили безразмерной свободной энергии Гельмгольца $f(i)$ (a) и энтропии $s(i)$ (b) по сечению 25-слойной СПСП для трех значений безразмерной температуры $\theta = 0.66$ (1), 0.665 (2) и 0.67 (3).

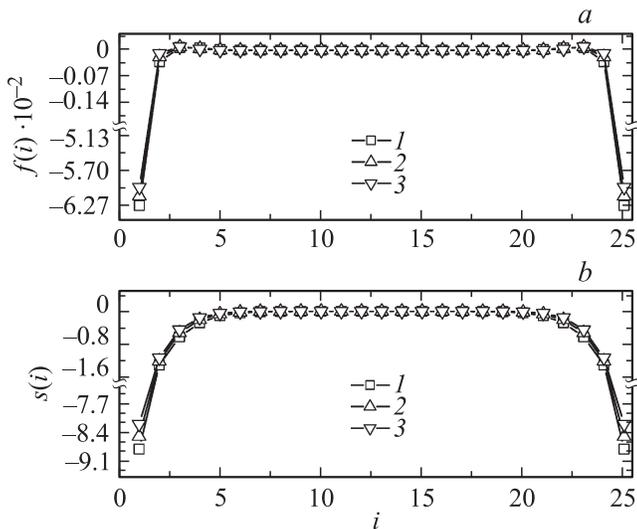


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для трех других значений температуры $\theta = 0.68$ (1), 0.685 (2) и 0.69 (3).

и $W_0/V_0 = 5$, а безразмерная температура варьировалась в пределах $0.6 \leq \theta \leq 0.8$. Результаты вычислений показали, что в низкотемпературной области $0.6 \leq \theta \leq 0.675$ ($318.2 \leq T \leq 385$ К) эта система имеет устойчивое и единственное решение, характеризующееся высокой степенью упорядочения как ориентационных $q_i(\theta)$, так и трансляционных $\sigma_i(\theta)$ (рис. 1, a и b) ПП не только вблизи границ раздела ЖК-фаза/воздух, но и в центре СПСП. В свою очередь в высокотемпературной области $0.685 \leq \theta \leq 0.8$ ($363.3 \leq T \leq 424.3$ К) исследуемая система уравнений также имеет устойчивое и единственное решение, характеризующееся исчезающе малыми величинами как ориентационного $q_i(\theta)$, так и трансляционного $\sigma_i(\theta)$ ПП в центре СПСП, в то время

как вблизи границ смектической пленки по-прежнему наблюдается высокая степень упорядочения ЖК-молекул. При этом следует отметить, что обе функции $q_i(\theta)$ и $\sigma_i(\theta)$ характеризуются резким разупорядочением их профилей, соответствующих внутренним слоям СПСП при температуре $\theta \sim 0.678$ (~ 359.6 К). Обратимся теперь к вычислениям термодинамических функций f и s . Располагая профилями $q_i(\theta)$ и $\sigma_i(\theta)$ и используя уравнения (5), (6), можно рассчитать безразмерные профили по сечению 25-слойной смектической пленки, как свободной энергии Гельмгольца $f(i)$, так и энтропии $s(i)$, а также полную свободную энергию $f(\theta)$ и энтропию $s(\theta)$, приходящиеся на одну молекулу СПСП. Результаты расчета этих величин представлены на рис. 2–4. Расчеты профилей термодинамических функций $f(i)$ и $s(i)$ в 25-слойной смектической пленке для шести температур показаны на рис. 2 и 3. Расчеты $f(i)$ и $s(i)$ для первых трех безразмерных температур ($\theta = 0.66, 0.665$ и 0.67) представлены на рис. 2, a и b соответственно, а для следующих трех температур ($\theta = 0.68, 0.685$ и 0.69) — на рис. 3, a и b соответственно. В первом случае (рис. 2, a) профили свободной энергии $f(i)$ представляют собой выпуклые функции по всему сечению 25-слойной смектической пленки и характеризуются ростом значений $f(i)$ в пределах первых восьми приграничных слоев с каждой стороны границы и последующим насыщением значений $f(i)$ по направлению к центру СПСП. Физически это означает, что внутренние слои пленки испытывают притяжение со стороны стабилизирующих границ раздела ЖК-фаза/воздух. Отметим, что при температуре $\theta_{AI}(N = 25) \simeq 0.678$ сильное упорядочение ЖК-молекул начинается только вблизи границ раздела ЖК-фаза/воздух, в то время как в центре СПСП происходит разупорядочение (плавление) смектических слоев. С дальнейшим ростом температуры ($\theta = 0.68, 0.685$ и 0.69) происходит кардинальное изменение в формах

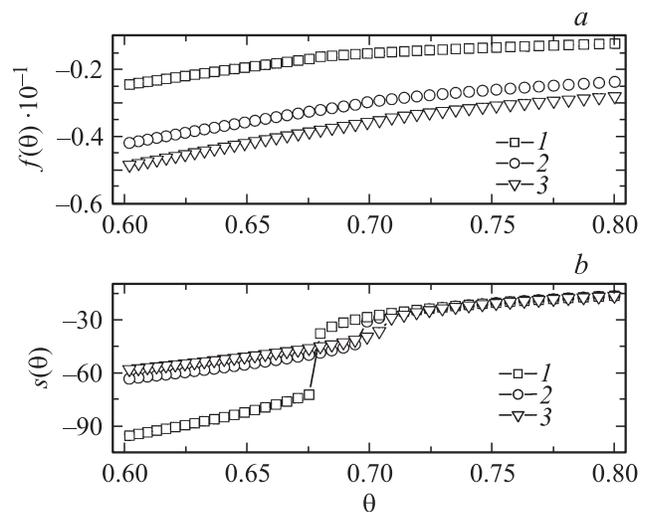


Рис. 4. Зависимость полной безразмерной энергии Гельмгольца f (a) и энтропии s (b) от температуры θ в N -слойной СПСП. N : 1 — 25, 2 — 13, 3 — 11.

профилей $f(i)$. Теперь распределение $f(i)$ по сечению 25-слойной СПСП характеризуется двумя локальными максимумами вблизи каждой из границ раздела ЖК-фаза/воздух (рис. 3, *a*). Физически это означает, что на внутренние смектические слои оказывается выталкивающее действие со стороны границ раздела ЖК-фаза/воздух и 25-слойная СПСП становится неустойчивой системой. С термодинамической точки зрения это можно объяснить следующим образом. На рис. 4 представлены зависимости безразмерных величин свободной энергии Гельмгольца $f(\theta)$ и энтропии $s(\theta)$ 25-слойной СПСП от безразмерной температуры θ (рис. 4, *a* и *b*, кривые 1). При значении температуры $\theta = 0.678$ в поведении $f(\theta)$ наблюдается излом, характеризующийся скачком первой производной $f'_{\theta=\theta_{AI}(N=25)}(\theta)$ по температуре и скачком в поведении $s_{\theta=\theta_{AI}(N=25)}(\theta)$ более чем на $40k_B$, приходящихся на одну ЖК-молекулу. Такое поведение этих термодинамических функций свидетельствует о том, что при $\theta = \theta_{AI}(N = 25) = 0.678$ данная СПСП переходит в неустойчивое квазисмектическое состояние, характеризующееся полным разупорядочением внутренних смектических слоев, которые выдавливаются в резервуар стабилизирующими поверхностными силами. Возникает вопрос, как много разупорядоченных ЖК-слоев будет выдавлено из 25-слойной СПСП и какая следующая $(N - n)$ -слойная пленка будет устойчива при температуре $\theta > \theta_{AI}(N = 25) = 0.678$. Ответ на этот вопрос был получен следующим образом. Были построены зависимости $f(\theta)$ и $s(\theta)$ для $(N - 1)$ при температуре $\theta > \theta_{AI}(N = 25)$, которые имеют тот же характер зависимости от температуры, что и для 25-слойной пленки (рис. 3, *a* и *b*). Далее были построены такие же зависимости $f(\theta)$ и $s(\theta)$ для $(N - 2), \dots, (N - 10)$ -слойных пленок. И только профили $f(\theta)$ и $s(\theta)$ для 13-слойной пленки при температуре $\theta > \theta_{AI}(N = 25)$ оказались гладкими выпуклыми функциями вплоть до температуры $\theta > \theta_{AI}(N = 13) = 0.697$. На этом основании было сделано заключение, что произошло выдавливание 12 смектических слоев из 25-слойной СПСП при $\theta = \theta_{AI}(N = 25)$, и следующее утоньшение смектической 13-слойной пленки произошло при $\theta_{AI}(N = 13) = 0.697$. Полный термодинамический анализ показал, что выбор параметров $\alpha = 1.05$ и $W_0/V_0 = 5$ системы 25-слойной смектической пленки ведет к следующей последовательности послыных переходов с ростом температуры θ выше $\theta_{AI}(\text{bulk})$: $\theta_{AI}(N = 25) = 0.678$ (~ 359.6 К), $\theta_{AI}(N = 13) = 0.697$ (~ 369.7 К), $\theta_{AI}(N = 11) = 0.706$ (~ 374.44 К), $\theta_{AI}(N=10)=0.7106$ (~ 377.0 К), $\theta_{AI}(N=9) = 0.717$ (~ 380.3 К), $\theta_{AI}(N = 8) = 0.729$ (~ 386.6 К), $\theta_{AI}(N = 7) = 0.736$ (~ 390.3 К), $\theta_{AI}(N = 6) = 0.743$ (~ 394.0 К) и т.д.

Такая последовательность $25 \rightarrow 13 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow \dots \rightarrow 6$ утоньшений 25-слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP с ростом температуры, начиная с температуры $\theta_{AI}(\text{bulk}) \sim 0.675$ (~ 358 К) немного отличается от экспериментально наблюдаемой последова-

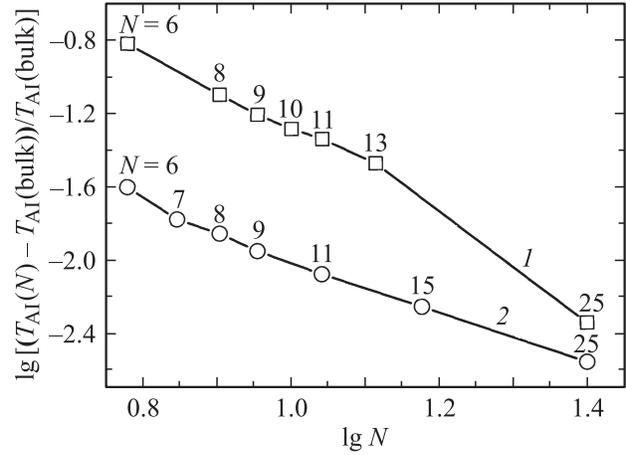


Рис. 5. Зависимость температуры утоньшения $(T_{AI}(N) - T_{AI}(\text{bulk}))/T_{AI}(\text{bulk})$ смектической пленки от числа слоев N , полученная в результате решения уравнений (1)–(5) (1), и экспериментальные данные для 25-слойной частично флуорированной H10F5MOPP пленки [8] (2).

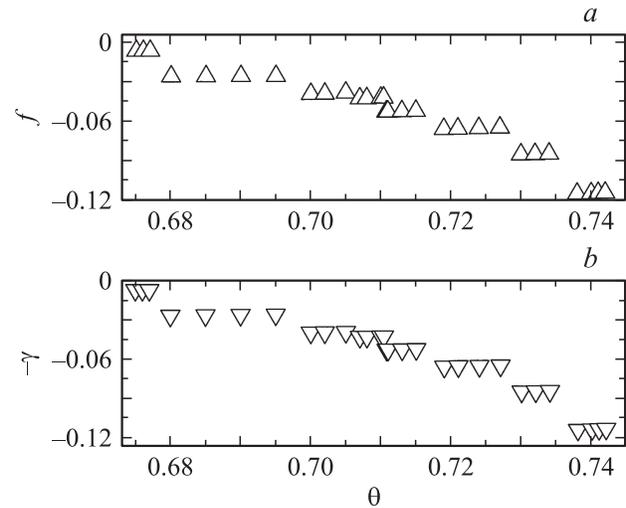


Рис. 6. Зависимость безразмерной величины свободной энергии Гельмгольца f (*a*) и поверхностного натяжения γ (*b*) от температуры θ в процессе послыного утоньшения 25-слойной смектической пленки, образованной молекулами H10F5MOPP.

тельности $25 \rightarrow 15 \rightarrow 11 \rightarrow 9 \rightarrow \dots \rightarrow 6$ и т.д. [8]. Результаты расчета зависимости величин $(T_{AI}(N) - T_{AI}(\text{bulk}))/T_{AI}(\text{bulk})$ и N для двух описанных выше последовательностей представлены на рис. 5. Основываясь на этих расчетах, процесс утоньшения СПСП в единицах смектического слоя можно хорошо моделировать с помощью степенного закона $N \sim t^{-\nu}$, где $t = (T_{AI}(N) - T_{AI}(\text{bulk}))/T_{AI}(\text{bulk})$ — новая безразмерная температура, а ν — показатель степени. Так, результаты, полученные оптическими и калориметрическими методами [8] в процессе утоньшения, начиная с 25- и заканчивая 7-слойной пленкой, хорошо моделируются с помощью степенного закона с показателем $\nu = 0.76$, в

Расчетные и экспериментальные [8] значения ПН Γ (dyne/cm) смектических пленок, образованных молекулами H10F5MOPP (расчетные значения ПН получены в процессе утоньшения пленки $25 \rightarrow 13 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow \dots \rightarrow 6$, экспериментальные данные получены при фиксированной температуре $T = 353$ К и соответствуют N -слойным смектическим пленкам)

N	Теория	N	Эксперимент [8]
25	17.75	25	13.6
		15	13.5
13	16.5		
11	18.4	11	14.0
10	18.9	10	13.0
9	19.3	9	13.5
8	21.0	8	14.2
7	20.2	7	14.0
6	20.1	6	13.5

то время как расчетные значения начиная с 13-слойной пленки и тоньше хорошо моделируются с помощью степенного закона с показателем $\nu = 0.45$. Обратимся теперь непосредственно к расчету с помощью уравнения (7) ПН γ смектической пленки. Представленные на рис. 6 расчеты полной безразмерной свободной энергии Гельмгольца f и ПН γ , приходящихся на одну молекулу СПСП, были проведены в температурных интервалах $\theta_{AI}(\text{bulk}) < \theta < \theta_{AI}(N = 25) < \theta < \theta_{AI}(N = 13) < \dots < \theta_{AI}(N = 7) < \theta < \theta_{AI}(N = 6)$, соответствующих процессу утоньшения 25-слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP.

Результаты расчета как безразмерной свободной энергии f , так и ПН γ свидетельствуют о том, что обе величины изменяются скачкообразно, вслед за уменьшением толщины СПСП, обусловленной процессом утоньшения, и величина γ , приходящаяся на одну молекулу H10F5MOPP 25-слойной пленки, в 15.5 раз меньше величины γ , приходящейся на одну молекулу 6-слойной пленки. Еще одна особенность, присущая только СПСП, заключается в том, что величина γ растет с ростом θ в пределах температурных интервалов, соответствующих существованию N -слойной пленки. Такая особенность в поведении величины γ СПСП при температурах выше температуры $\theta_{AI}(\text{bulk})$ была обнаружена экспериментально в 8-слойной пленке, образованной молекулами флуороалкил-циано-бифенила (F3MOCPF6H5OB), для которых характерно наличие пяти углеводородных „хвостов“ [11]. Таким образом, нами впервые предложено теоретическое объяснение роста величины γ при температурах выше температуры фазового перехода смектик-А—изотропное состояние в объеме ЖК-фазы, выполненное в рамках обобщенной среднеполевой модели [5]. Размерные значения $\Gamma = \frac{a}{V_0} \gamma$ представлены в таблице.

При пересчете безразмерных значений γ в размерные Γ был учтен тот факт, что общее число молекул M , приходящихся на единицу площади n_s

СПСП, может быть оценено как $n_s = n_v l$, где $n_v = 1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ — объемная плотность молекул H10F5MOPP, а $l = Nd$ — толщина смектической пленки. Поскольку $d \sim 3 \text{ nm}$, величина n_s может быть оценена как $n_s \simeq N \cdot 4.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Результаты сравнения как теоретических, полученных в процессе утоньшения 25-слойной пленки, так и экспериментальных [8] значений Γ , полученных при фиксированной температуре $T = 353$ К и соответствующих N -слойным пленкам, свидетельствуют о том, что среднее расчетное значение $\Gamma \simeq 19 \text{ dyne/cm}$ близко к среднему экспериментальному значению $\Gamma \simeq 14 \text{ dyne/cm}$.

4. Заключение

В рамках обобщенной среднеполевой модели, учитывающей анизотропное взаимодействие между ближайшими соседями молекул, образующих СПСП, и стабилизирующее влияние границ раздела фаз смектик-А/воздух, было проведено исследование структурных и термодинамических свойств этих пленок в процессе их послыного утоньшения. Результаты расчета ПН частично флуорированного жидкокристаллического соединения, образованного молекулами H10F5MOPP, показали, что безразмерная величина ПН γ , приходящаяся на одну молекулу СПСП, претерпевает скачкообразный рост в процессе послыного утоньшения пленки, в то время как размерная величина ПН Γ в процессе утоньшения 25-слойной пленки, образованной молекулами H10F5MOPP, незначительно колеблется в пределах $\Gamma \simeq 19 \text{ dyne/cm}$, что находится в согласии с экспериментальными данными для ПН $\Gamma \simeq 14 \text{ dyne/cm}$ для этого ЖК-соединения, полученными оптическими методами при фиксированной $T = 353$ К и различных толщинах смектической пленки [8].

Список литературы

- [1] W.H. de Jeu, B.I. Ostrovkii, A.N. Shalaginov. Rev. Mod. Phys. **75**, 181 (2003).
- [2] T. Stoebe, P. Mach, C.C. Huang. Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
- [3] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974). 478 с.
- [4] C.Y. Chao, C.R. Lo, P.J. Wu, T.C. Pan, M. Veum, C.C. Huang, V. Surendranath, J.T. Ho. Phys. Rev. Lett. **88**, 085507 (2002).
- [5] A.V. Zakharov, D.E. Sullivan. Phys. Rev. E **82**, 041704 (2010).
- [6] R. Lucht, C. Bahr. Phys. Rev. Lett. **78**, 3487 (1997).
- [7] A.M. Somoza, L. Mederos, D.E. Sullivan. Phys. Rev. Lett. **72**, 3674 (1994).
- [8] T. Stoebe, P. Mach, S. Grantz, C.C. Huang. Phys. Rev. E **53**, 1662 (1996).
- [9] W.L. McMillan. Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
- [10] Л.А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. Наука, М. (1979). 280 с.
- [11] M. Veum, E. Kutschera, N. Voshell, S.T. Wang, S.L. Wang, H.T. Nguyen, C.C. Huang. Phys. Rev. E **71**, 020701(R) (2005).