

Влияние электрического поля на структурные и оптические свойства фторированных свободно подвешенных смектических пленок

© I. Śliwa¹, A.B. Захаров^{2,†}

¹ Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: alexandre.zakharov@yahoo.ca

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2017 г.)

В рамках обобщенной среднеполевой модели, учитывающей анизотропные взаимодействия между ближайшими соседями молекул, образующих свободно подвешенные смектические пленки (СПСП), и стабилизирующие влияния границ раздела фаз смектик-А (SmA)/воздух, было проведено численное исследование структурных, термодинамических и оптических свойств этих систем в процессе их послойного утоньшения. Результаты расчета расклинивающего давления P , средней толщины смектических слоев L и коэффициента отражательной способности R СПСП образованной молекулами 5- n -алкил-2-(4- n -(перфлуороалкил-метиле-ноксид)) пентила (H10F5MOPP), показали, что эти величины претерпевают скачкообразные изменения в процессе послойного утоньшения пленки. Расчеты $R(T)$ в зависимости от температуры T , превышающей температуру фазового перехода SmA в изотропное состояние в объеме жидкокристаллического материала, хорошо согласуются с экспериментально полученными данными для отражательной способности СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-02-00041а).

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45251.128

1. Введение

Стремительное развитие технологий с использованием жидких кристаллов (ЖК) предъявляет жесткие требования к уже существующим ЖК-материалам и стимулирует синтез новых, с заданными оптическими и структурными свойствами. Среди этих новых ЖК-соединений, фторированные ЖК-материалы представляют собой в высшей степени уникальные образцы. Так, при определенных термодинамических условиях ЖК-материалы на основе фторированных мезогенов способны образовывать свободно подвешенные смектические пленки (СПСП). Эти СПСП представляют собой уникальные образцы квазидвумерных систем в трехмерных пространствах, образующих слоистую структуру, в которой длинные оси молекул в каждом смектическом слое флуктуируют относительно нормали к этим слоям. Толщины этих СПСП \mathcal{L} -кратны толщине единичного смектического слоя d , и по мере их нагревания при температурах $T > T_{AI}(b)$ происходит процесс выдавливания одного или нескольких ЖК-слоев из N -слойной пленки в мениск, который поддерживает стабильное состояние смектической пленки [1]. Здесь $T_{AI}(b)$ — температура фазового перехода смектической-А (SmA) фазы в изотропное состояние (I) в объеме ЖК-материала. Методами рефрактометрии в оптическом диапазоне длин волн было показано, что в СПСП, образованной молекулами 5- n -алкил-2-(4- n -(перфлуороалкил-метиле-ноксид)) пентила (H10F5MOPP), при температуре выше тем-

пературы фазового перехода $T_{AI}(b)$ начинается процесс послойного выдавливания внутренних слоев пленки в мениск [1]. Эта серия переходов первого рода SmA–I (AI), по мере роста температуры T превышающей температуру $T_{AI}(b)$, сопровождается пошаговым уменьшением коэффициента оптической отражательной способности (КООС) \mathcal{R} . Именно скачкообразное понижение \mathcal{R} в СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, при ее нагревании выше температуры $T_{AI}(b)$ позволило обнаружить послойное утоньшение смектических пленок, сопровождающееся серией переходов первого рода SmA–I [1]. Было показано, что толщина пленки $\mathcal{L} \sim Nd$ с ростом безразмерной температуры $t = (T - T_{AI}(b))/T_{AI}(b)$ хорошо моделируется степенным законом $\mathcal{L} \sim t^{-\nu}$ с показателем $\nu = 0.76$ [1]. В других ЖК-соединениях, которые образуют СПСП, таких как 4- n -пентилоксибензилидин-4'-гексиланилин (5O.6), которые не содержат атомов фтора, процесс утоньшения пленки по мере роста температуры $T > T_{AN}(b)$ сопровождается серией переходов второго рода SmA–нематик (AN) и хорошо моделируется с помощью степенного закона $\mathcal{L} \sim [(T - T_{AN}(b))/T_{AN}(b)]^{-\nu}$ с показателем $\nu = 0.82$ [2]. Здесь $T_{AN}(b)$ — температура фазового перехода смектической-А (SmA) фазы в нематическое состояние (N) в объеме ЖК-материала. В обоих этих случаях величина КООС \mathcal{R} пошаговым скачкоподобным образом убывает с ростом температуры превышающей температуры $T_{AI}(b)$ и $T_{AN}(b)$ соответ-

ственно. При этом скачки значений \mathcal{R} сопровождаются последовательным утоньшением СПСП, начиная с нескольких десятков слоев и заканчивая двуслойными смектическими пленками, причем температура существования двуслойных пленок может на 20–30 К превышать $T_{AI}(b)$ или $T_{AN}(b)$. Кроме этого, измерения отражательной способности СПСП образованной другим фторированным мезогеном 2-(4(1,1-дигидро)-2(2-перфторобутоксиперфтороэтокси)фенил-5-октил пиримидина (H8F(4,2,1)MOPP) выявили значительное сжатие смектических слоев в процессе утоньшения пленок [3]. Поскольку КООС \mathcal{R} связан со средней толщиной \mathcal{L} смектической N -слойной пленки соотношением

$$\mathcal{R} = \frac{k_0^2}{4} [(n_0^2 - 1) \mathcal{L}]^2, \quad (1)$$

то последнее выражение позволяет рассчитать изменения $\mathcal{L} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathcal{L}_i$ в процессе утоньшения смектической пленки. Здесь n_0 — обыкновенный показатель преломления, соответствующий объемному значению в SmA фазе, k_0 — волновое число, соответствующее используемому излучению, и \mathcal{L}_i — толщина i -го смектического слоя соответственно. В случае СПСП образованной молекулами H8F(4,2,1)MOPP, при нагревании N -слойной пленки до предельно допустимой температуры ее существования $T_{AI}(N)$ средняя толщина слоев \mathcal{L} монотонно убывает до некоторой конечной величины, а затем после скачкообразного уменьшения числа слоев с N -слойной до $(N-1)$ -слойной СПСП также скачкообразно возрастает почти до своего первоначального значения. Дальнейшее нагревание уже $(N-1)$ -слойной СПСП сопровождается повторением уже описанного сценария, и т.д., вплоть до двухслойной пленки, которая рвется при температуре $T_{AI}(N=2) = T_{AI}(b) + 30 \text{ K} \sim 387 \text{ K}$ [3]. Изменения отражательной способности СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, также выявили скачкообразное уменьшение \mathcal{L} при нагревании выше температуры $T_{AI}(b)$. Однако отражательная способность СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, при нагревании их до предельно высокой температуры $T_{AI}(N)$ примерно в 2 раза ниже чем отражательная способность СПСП, образованной молекулами H8F(4,2,1)MOPP. Таким образом, в случае СПСП, образованной фторированными мезогенами, измерения КООС \mathcal{R} выявили значительное сжатие смектических слоев, образующих эти пленки.

Основной целью этой статьи является описание в рамках среднеполевого подхода процесса послойного выдавливания внутренних слоев ЖК-материала в мениск, сопровождающегося сильным сжатием всех ЖК-слоев, образующих СПСП, а также исследование оптических и структурных свойств фторированных смектических пленок, помещенных во внешнее электрическое поле, направленное как поперек, так и вдоль смектических слоев.

2. Молекулярная модель для описания отражательной способности СПСП

Предположим, что СПСП, образованная молекулами H10F5MOPP, соединена с двух концов с мениском, в который в процессе утоньшения смектической пленки происходит сброс выдавливаемых поверхностными силами (или расклинивающим давлением) [4] разупорядоченных изотропных слоев ЖК-материала. Таким образом, мы предполагаем, что в процессе нагревания при температурах выше, чем температура $T_{AI}(b)$, реализуется серия переходов первого рода, сопровождающаяся послойным выдавливанием внутренних слоев пленки в мениск. Рассмотрим в первом приближении, что мениск оказывает слабое влияние на термодинамическое состояние N -слойной смектической пленки. 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 и занимающая объем V , подвержена воздействию внешнего электрического поля \mathbf{E} , направленного либо поперек, либо вдоль смектических слоев. Здесь N_i — число молекул в i -ом слое. Будем предполагать, что молекулы i -го слоя взаимодействуют только между собой и молекулами двух соседних слоев: верхнего $(i+1)$ и нижнего $(i-1)$. Будем далее предполагать, что СПСП представляет собой неоднородную диэлектрическую пластину, отражательная способность которой равна [5]

$$\mathcal{R} = \frac{k_0^2}{4} \left[\sum_{i=1}^N (n_i^2 - 1) \mathcal{L}_i \right]^2, \quad (2)$$

а показатель преломления n_i , соответствующий i -ому слою, может быть выражен с помощью ориентационного параметра порядка (ПП) q_i , соответствующего этому же слою как [6]

$$n_i^2 = \frac{n_e^2(i) + 2n_o^2(i)}{3} - (n_e^2(i) - n_o^2(i)) \frac{q_i}{q_b}, \quad (3)$$

где

$$n_o^2(i) = 1 + \mathcal{A} \left(\beta - \frac{1}{3} \Delta\beta q_i \right) - \quad (4)$$

обыкновенный, а

$$n_e^2(i) = 1 + \mathcal{A} \left(\beta + \frac{2}{3} \Delta\beta q_i \right) \quad (5)$$

— необыкновенный показатели преломления, соответствующие i -ому слою СПСП. Здесь \mathcal{A} — константа, характерная для данного мезогена, β и $\Delta\beta$ — средняя поляризуемость и анизотропия молекул H10F5MOPP

соответственно, q_b — ориентационный ПП, соответствующий объемному значению смектической фазы. Располагая значениями $n_o(b)$ и $n_e(b)$, соответствующими обыкновенному и необыкновенному показателям преломления для объемной смектической фазы, а также располагая значением q_b , соответствующим объемному значению ориентационного ПП, мы сможем с помощью уравнений (4) и (5) рассчитать величины $\mathcal{A}\beta$ и $\mathcal{A}\Delta\beta$, соответствующие H10F5MOPP молекулам.

В свою очередь, действие расклинивающего давления [4] \mathcal{P} со стороны ограничивающих поверхностей ЖК-воздух на внутренние слои N -слойной пленки

$$\mathcal{P}(N) = -\frac{\mathcal{F}(N)}{\mathcal{L}(N)}, \quad (6)$$

согласно закона Гука, приводит к сжатиям смектических слоев

$$\mathcal{L}_i(N) = d(1 - \mathcal{P}(N)/B_i(N)), \quad (7)$$

где \mathcal{F} — свободная энергия Гельмгольца ЖК-системы, d — толщина i -ого слоя в N -слойной СПСП в отсутствие расклинивающего давления $\mathcal{P}(N)$, а $B_i(N)$ — модуль сжатия i -ого слоя СПСП, который прямо пропорционален квадрату трансляционного ПП σ_i , соответствующего i -ому слою СПСП, и может быть записан в виде

$$B_i(N) = B_0 \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_b} \right)^2. \quad (8)$$

Здесь B_0 — значение модуля сжатия в объеме смектической фазы. Таким образом, самосогласованная система уравнений (2)–(8) позволяет рассчитать отражательную способность \mathcal{R} и среднюю толщину \mathcal{L} СПСП в процессе ее послыоного утоньшения, если мы располагаем значениями обыкновенного $n_o(b)$ и необыкновенного $n_e(b)$ показателей преломления ЖК-материала, значением ориентационного ПП q_b , соответствующего объемной фазе ЖК-материала, а также величиной свободной энергии Гельмгольца соответствующей СПСП. Расчет последней величины представляет собой наиболее сложную задачу и будет реализован в рамках обобщенной среднеполевой модели [7].

3. Среднеполевое приближение для расчета свободной энергии Гельмгольца

Исследование структурных и термодинамических свойств СПСП, таких как ориентационные и трансляционные ПП, свободная энергия Гельмгольца и энтропия, будет проведено в рамках обобщенной среднеполевой модели [7] с учетом анизотропных сил [8]. Эта модель подразумевает, что смектическая пленка соединена с двух концов с мениском, в который в процессе утоньшения пленки происходит сброс выдавливаемых поверхностными силами разупорядоченных изотропных

слоев. Поскольку мы рассматриваем N -слойную смектическую пленку при фиксированной температуре T и объеме V в качестве устойчивой термодинамической системы, помещенной во внешнее электрическое поле \mathbf{E} , направленное как поперек, так и вдоль смектических слоев, и характеризующейся гомеотропной ориентацией директора на границе раздела ЖК/воздух, то 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 [7]. В рамках этого подхода можно ввести N анизотропных эффективных потенциалов Φ_i ($i = 1, \dots, N$), соответствующих каждому смектическому слою i [7]

$$\begin{aligned} -\frac{3}{V_0} \Phi_1(z_1, \theta_1) &= \left[\frac{W_0}{V_0} q_1 + q_2 + \Delta C(q_1) + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_1}{d}\right) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_1 + \sigma_2 \right) \right] P_2(\cos \theta_1), \\ -\frac{3}{V_0} \Phi_{1 < i < N}(z_i, \theta_i) &= \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} q_j + \Delta C(q_i) \right. \\ &\quad \left. + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_i}{d}\right) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j \right] P_2(\cos \theta_i), \\ -\frac{3}{V_0} \Phi_N(z_N, \theta_N) &= \left[\frac{W_0}{V_0} q_N + q_{N-1} + \Delta C(q_N) \right. \\ &\quad \left. + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_N}{d}\right) \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_N + \sigma_{N-1} \right) \right] P_2(\cos \theta_N), \end{aligned} \quad (9)$$

где $C(q_i) = q_i + \frac{1}{2}$, для случая $\mathbf{E} \parallel \hat{\mathbf{k}}$, и $C(q_i) = 1 - q_i$, для случая $\mathbf{E} \parallel \hat{\mathbf{i}}$ соответственно, z_i — расстояние вдоль оси z , направленное вдоль нормали к i -ому смектическому слою, θ_i — полярный угол, образованный длинной осью молекулы и осью z , $P_2(\cos \theta_i)$ — полином Лежандра второго порядка, V_0 — энергетический параметр системы, связанный с температурой перехода SmA–I и определяющий температурную шкалу модели, 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 $0 \leq \alpha \leq 2$ [8]. Здесь r_0 — характеристическая длина, ассоциирующаяся с ядром ЖК-молекулы. В нашем случае силой, ответственной за устойчивое упорядочение в приповерхностных слоях, является дополнительное ЖК/воздух парное взаимодействие $\frac{W_0 - V_0}{3} [q_1 + \alpha \cos(\frac{2\pi z_1}{d}) \sigma_1]$ и $\frac{W_0 - V_0}{3} [q_N + \alpha \cos(\frac{2\pi z_N}{d}) \sigma_N]$, в то время как безразмерный параметр $\Delta = \frac{\epsilon_0 \epsilon_a v E^2}{V_0}$

ответственен за воздействие электрического поля \mathbf{E} на смектическую пленку, где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_a — диэлектрическая постоянная ЖК-системы, а $v = V/M$ — объем, приходящийся на одну молекулу смектической пленки. Следует отметить, что вклад электрического поля \mathbf{E} в величины эффективных потенциалов Φ_i ($i = 1, \dots, N$), в случае когда $\mathbf{E} \parallel \hat{\mathbf{k}}$, равен $-\langle \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{2} (\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \rangle = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{2} \times \langle \cos^2 \theta_i \rangle = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{3} (q_i + \frac{1}{2})$. В другом случае, когда $\mathbf{E} \parallel \hat{\mathbf{i}}$, этот вклад равен $-\langle \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{2} (\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \rangle = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{2} \times \langle \sin^2 \theta_i \rangle = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{3} (1 - q_i)$. Оба ПП, ориентационный q_i и трансляционный σ_i , соответствующие i -ому слою, удовлетворяют системе нелинейных интегральных уравнений [7]

$$q_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_i, \quad (10)$$

и

$$\sigma_i = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) P_2(\cos \theta_i) \right\rangle_i. \quad (11)$$

Здесь $\langle (\dots) \rangle_i$ — среднее статистико-механическое, усредненное с помощью одночастичной функции распределения, соответствующей i -ому слою

$$h_i(z_i, \theta_i) = \mathcal{Q}_i^{-1} \exp \left[-\frac{\Phi_i(z_i, \theta_i)}{k_B T} \right], \quad (12)$$

а \mathcal{Q}_i — нормировочная постоянная. Набор ПП q_i и σ_i , соответствующих i -ому смектическому слою в N -слойной СПСП, может быть получен решением системы $2N$ нелинейных интегральных уравнений (9)–(12) при фиксированном числе слоев N , температуре T и трех параметрах системы: α , W_0/V_0 и Δ .

Располагая набором ПП q_i и σ_i ($i = 1, \dots, N$) мы можем рассчитать безразмерную свободную энергию Гельмгольца, приходящуюся на одну молекулу СПСП $f = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i$, где $f_i = \frac{F_i}{N_i V_0}$ есть безразмерная свободная энергия Гельмгольца, соответствующая i -ому слою, и которая может быть записана в виде [7]

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{1}{6} \left[\frac{\bar{W}_0}{V_0} q_1 \left(\frac{\bar{W}_0}{V_0} q_1 + q_2 \right) \right. \\ &\quad \left. + \alpha \frac{W_0}{V_0} \sigma_1 \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_1 + \sigma_2 \right) - 2\theta \ln \mathcal{Q}_1 \right], \\ f_{1 < i < N} &= \frac{1}{6} \left[q_i (\Delta + 1) \sum_{j=i-1}^{i+1} q_j + \alpha \sigma_i \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j - 2\theta \ln \mathcal{Q}_i \right], \\ f_N &= \frac{1}{6} \left[\frac{\bar{W}_0}{V_0} q_N \left(\frac{\bar{W}_0}{V_0} q_N + q_{N-1} \right) \right. \\ &\quad \left. + \alpha \frac{W_0}{V_0} \sigma_N \left(\frac{W_0}{V_0} \sigma_N + \sigma_{N-1} \right) - 2\theta \ln \mathcal{Q}_N \right], \quad (13) \end{aligned}$$

где $\theta = 3k_B T/V_0$ — безразмерная температура, $\frac{\bar{W}_0}{V_0} = \frac{W_0}{V_0} + \Delta$, и $\mathcal{Q}_i = \frac{1}{d} \int_{(i-1)d}^{id} dz \int_0^1 dx h_i(x, z)$ ($i = 1, \dots, N$) —

частичная функция, соответствующая i -ому слою. В свою очередь, безразмерная энтропия системы, приходящейся на одну молекулу, равна $-\theta s = -\frac{\theta}{N} \sum_{i=1}^N s_i$, где

$$-\frac{\theta}{3} s_i = 2f_i + \frac{\theta}{3} \ln \mathcal{Q}_i \quad (1 \leq i \leq N). \quad (14)$$

Здесь $s_i = \frac{S_i}{N_i k_B}$ — безразмерная энтропия системы, соответствующая i -ому слою СПСП.

4. Результаты вычислений структурных и оптических свойств смектических пленок

Уравнения (9)–(12) образуют самосогласованную систему уравнений, которая позволяет рассчитать наборы ориентационных и позиционных ПП фторированной СПСП при фиксированных параметрах системы: N , α и W_0/V_0 . В свою очередь, располагая этими ПП, мы сможем, используя уравнение (12), рассчитать свободную энергию Гельмгольца, приходящуюся на одну молекулу H10F5MOPP, а затем, используя уравнения (6)–(8), рассчитать значения расклинивающего давления и толщины смектических слоев, подвергшихся сжатию. Далее, располагая наборами ориентационных ПП q_i ($i = 1, \dots, N$), распределением толщин смектических слоев \mathcal{L}_i ($i = 1, \dots, N$) и значением q_b , а также значениями показателей преломления $n_o(b)$ и $n_e(b)$, мы можем, используя уравнения (2)–(5), рассчитать КООС, \mathcal{R} , N -слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP. Принимая во внимание результаты экспериментальных исследований, проведенных с 25-слойной фторированной пленкой H10F5MOPP [1], начальная величина параметра N была выбрана равной 25. Согласно теории Мак Миллана [8], фазовый переход SmA–I осуществляется при $\alpha > 0.98$, и следовательно наш выбор $\alpha = 1.05$ 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 достаточно точно описать поведение теплоемкости C_v в процессе утоньшения 25-слойной смектической пленки, образованной молекулами H10F5MOPP [7]. Следует принять во внимание, что величина параметра $V_0 = 2.2 \cdot 10^{-20}$ J была рассчитана на основании того факта, что для $\alpha = 1.05$, согласно теории Мак Миллана [8], значение $k_B T_{AI}(b)/0.2202V_0 = 1.021$. Толщина смектических слоев d в отсутствие расклинивающего давления считалась равной 3 nm [3], значение температуры перехода в объеме ЖК-фазы $T_{AI}(b)$ равно 357 K, а величина модуля сжатия B_0 была выбрана равной 10^7 N/m², в то время как плотность числа частиц в ЖК-системе была выбрана равной $\rho = 1/v = 1.5 \cdot 10^{27}$ m⁻³. Величины показателей преломления были выбраны равными $n_o(b) = 1.5$ [1] и $n_e(b) = 1.6$ соответственно. Следует также отметить,

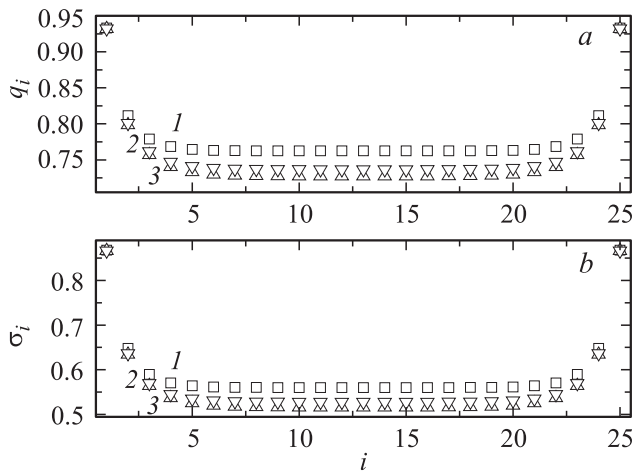


Рис. 1. Профили ориентационного $q_i(\Delta)$ (a) и трансляционного $\sigma_i(\Delta)$ (b) ПП в зависимости от i по сечению 25-слойной СПСП без учета ($\Delta = 0$) (кривые 3), и с учетом ($\Delta = 0.08$) внешнего электрического поля, направленного как поперек (кривые 1), так и вдоль (кривые 2) смектической пленки, образованной молекулами H10F5MOPP. Расчеты проведены при безразмерной температуре $\theta = 0.67$.

что в наших расчетах величина безразмерной температуры $\theta = 3k_B T / V_0$ варьировалась между 0.6 (~ 318.2 К) и 0.8 (~ 424.3 К).

Влияние внешнего электрического поля \mathbf{E} (или Δ) как на ориентационные $q_i(\Delta)$, так и трансляционные $\sigma_i(\Delta)$ ПП в 25-слойной СПСП было исследовано посредством решения системы $2N$ нелинейных уравнений (6)–(8) и представлено на рис. 1, a и b. Согласно нашим расчетам, распределение функций $q_i(\Delta)$ и $\sigma_i(\Delta)$ по сечению 25-слойной СПСП, в отсутствие ($\Delta = 0$) (случай I) (кривые 3) и с учетом ($\Delta = 0.08$) внешнего электрического поля, направленного как поперек (случай II) (кривые 1), так и вдоль (случай III) (кривые 2) смектической пленки, характеризуется резким разупорядочением как ориентационных, так и позиционных ПП с ростом i , или по мере продвижения со стороны раздела ЖК/воздух к центру пленки. Эти результаты были получены при одной и той же безразмерной температуре, равной 0.67, или ~ 355.35 К. Влияние безразмерной температуры θ на ориентационные $q_i(\theta)$ и трансляционные $\sigma_i(\theta)$ ПП 25-слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, представлено на рис. 2, a (случай I), 2, b (случай II) и 2, c (случай III). Результаты вычислений показали, что в низкотемпературной области $0.60 \leq \theta \leq 0.675$ ($318.2 \leq T \leq 358$ К), для $\Delta = 0$ (случай I), $0.60 \leq \theta \leq 0.7$ ($318.2 \leq T \leq 371.2$ К) для $\Delta = 0.08$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$) (случай II) и $0.60 \leq \theta \leq 0.686$ ($318.2 \leq T \leq 363.8$ К) для $\Delta = 0.08$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{i}$) (случай III), уравнения (6)–(8) имеют устойчивое и единственное решение, характеризующееся высокой степенью упорядочения как ориентационных $q_i(\theta)$, так и трансляционных $\sigma_i(\theta)$ ПП 25-слойной СПСП не только

вблизи границ раздела ЖК-фаза/воздух, но и в центре СПСП. В свою очередь, в высокотемпературной области $0.72 \leq \theta \leq 0.8$ ($368.4 \leq T \leq 424.3$ К) исследуемая система уравнений также имеет устойчивое и единственное решение, характеризующееся исчезающе малыми значениями 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. В промежуточной области температур $0.675 \leq \theta \leq 0.72$ ($358 \leq T \leq 368.4$ К) уравнения (6)–(8) также имеют устойчивое и единственное решение, а ЖК-система демонстрирует относительно высокую степень упорядочения, как вблизи границ раздела ЖК-фаза/воздух, так и вдали от них. Следует отметить, что значения ориентационного ПП $q_i(\theta)$ ($i = 5$) монотонно убывают до некоторого ненулевого значения, в то время как поведение $q_i(\theta)$ ($i = 10$) характеризуется исчезающе малыми значениями, начиная с температур $\theta_{AI}(N = 25) \sim 0.678$ ($T_{AI}(N = 25) \sim 359.6$ К), для случая I, $\theta_{AI}(N = 25) \sim 0.704$ ($T_{AI}(N = 25) \sim 373.4$ К), для случая II, и $\theta_{AI}(N = 25) \sim 0.695$ ($T_{AI}(N = 25) \sim 368.1$ К), для случая III, соответственно. Здесь $\theta_{AI}(N)$ или $T_{AI}(N)$ значения безразмерной и размерной температур, при которых начинается процесс выдавливания одного или нескольких слоев $N \rightarrow (N - n)$ в мениск из N -слойной СПСП. Тем не менее полную информацию о температурах, при которых возможно выдавливание одного или нескольких ЖК-слоев из N -слойной пленки в мениск, можно получить располагая лишь температурной зависимостью свободной энергии Гельмгольца $f(\theta)$ или энтропии $s(\theta)$, приходящейся на одну молекулу H10F5MOPP. На рис. 3, a и b представлены зависимости безразмерных

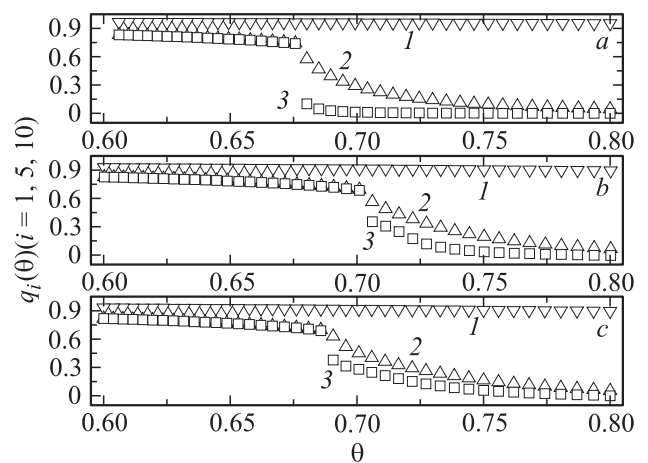


Рис. 2. (a) Ориентационный ПП $q_i(\theta, \Delta = 0)$ в зависимости от безразмерной температуры θ для трех значений i : $i = 1$ (кривая 1), $i = 5$ (кривая 2) и $i = 10$ (кривая 3) соответственно. (b, c) то же, что на рис. 2, a, но 25-слойная СПСП помещена во внешнее электрическое поле, величиной $\Delta = 0.08$, и направленное поперек (b) и вдоль (c) смектических слоев.

величин свободной энергии Гельмгольца $f(\theta)$ и энтропии $s(\theta)$ от безразмерной температуры θ , приходящиеся на одну молекулу Н10F5МОРР в 25-слойной СПСП. Так, для случая I ($\Delta = 0$), при значении температуры $\theta = 0.678$, в поведении $f(\theta)$ наблюдается излом, характеризующийся скачком первой производной $f_{,\theta}(\theta = \theta_{AI}(N = 25)) = \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta = \theta_{AI}(N = 25)}$ по температуре и скачком в поведении энтропии $s_{\theta = \theta_{AI}(N = 25)}(\theta)$ более чем на $40k_B$, приходящимся на одну молекулу Н10F5МОРР. Такое поведение этих функций свидетельствует о том, что при $\theta = \theta_{AI}(N = 25) = 0.678$ данная СПСП, образованная молекулами Н10F5МОРР, переходит в неустойчивое квазисмектическое состояние, характеризующееся полным разупорядочением внутренних смектических слоев, которые выдавливаются расклинивающим давлением в мениск. 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 будет получен следующим образом. Нами были построены несколько наборов температурных профилей функций $f(\theta)$ и $s(\theta)$ для $(N-1) - \dots, (N-n)$ -слойных пленок на всем интервале изменения температуры $0.60 \leq \theta \leq 0.80$. Первый профиль $f(\theta)$ с изломом после 25-слойной пленки, характеризующийся скачком первой производной $f_{,\theta}(\theta)$ при температуре $\theta_{AI}(N-n) > \theta_{AI}(N = 25)$, оказался профиль 13-слойной пленки, при $\theta_{AI}(N = 13) = 0.697$. Таким образом было выдавлено в мениск 12 смектических слоев. Полный термодинамический анализ показал, что выбор параметров $\alpha = 1.05$ и $W_0/V_0 = 5$, для случая I ($\Delta = 0$), ведет к следующей последовательности послынных переходов с ростом температуры θ выше $\theta_{AI}(b)$: $\theta_{AI}(N = 25) \sim 0.678$ (~ 359 К), $\theta_{AI}(N = 13) \sim 0.697$ (~ 369.7 К), $\theta_{AI}(N = 11) \sim 0.706$ (~ 374.44 К), $\theta_{AI}(N = 10) \sim 0.7106$ (~ 377 К), $\theta_{AI}(N = 9) \sim 0.717$ (~ 380.3 К), $\theta_{AI}(N = 8) \sim 0.729$ (~ 386.6 К), $\theta_{AI}(N = 7) \sim 0.736$ (~ 390.3 К), $\theta_{AI}(N = 6) \sim 0.743$ (~ 394 К) и т.д. Такая последовательность $25 \rightarrow 13 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6 \dots$ утоньшений 25-слойной СПСП, образованной молекулами Н10F5МОРР, с ростом температуры, начиная с температуры $\theta_{AI}(b) \sim 0.675$, немного отличается от экспериментально наблюдаемой последовательности $25 \rightarrow 15 \rightarrow 11 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6 \dots$ [1]. На рис. 3, *a* и *b* так же представлены зависимости безразмерных величин свободной энергии Гельмгольца $f(\theta, \Delta)$ и энтропии $s(\theta, \Delta)$ от безразмерной температуры θ , приходящиеся на одну молекулу Н10F5МОРР в 25-слойной СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле, величиной $\Delta = 0.08$, и направленное поперек (кривые 2) и вдоль (кривые 3) смектических слоев. Прежде всего следует отметить, что в обоих случаях когда внешнее электрическое поле величиной $\Delta = 0.08$ направлено поперек (случай II) или вдоль

(случай III) смектических слоев, абсолютная величина $|f(\theta, \Delta = 0.08)|$ приблизительно на один порядок больше величины $|f(\theta, \Delta = 0)|$, когда электрическое поле отсутствует. Это обусловлено прямым вкладом электрических сил в величину полной энергии Гельмгольца.

В случае $\Delta = 0.08$, когда внешнее электрическое поле \mathbf{E} направлено поперек ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$) (случай II) или вдоль ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{i}$) (случай III) смектической пленки, величина энтропии $s(\theta, \Delta = 0.08)$, приходящейся на одну молекулу Н10F5МОРР, в 25-слойной СПСП в зависимости от температуры θ демонстрирует скачок более чем на $21k_B$ при температуре $\theta(N = 25) \sim 0.704$, для случая II (рис. 3, *b*, кривая 2), и более чем на $20k_B$, при температуре $\theta(N = 25) \sim 0.695$, для случая III (рис. 3, *b*, кривая 3), соответственно. В то же время для случаев II и III ($\Delta = 0.08$), при значениях температур $\theta(N = 25) = 0.704$ и $\theta(N = 25) \sim 0.695$ соответственно, в поведении $f(\theta)$ наблюдаются изломы, характеризующиеся скачками первой производной по температуре. Наши вычисления показали, что в случае II следующее устойчивое состояние с более низкой свободной энергией реализуется в 14-слойной, затем 12-слойной, 10-слойной и т.д. смектических пленках, в то время как в случае III последовательность утоньшений следующая: за 25-слойной пленкой следующая устойчивая 17-слойная пленка, затем 14-слойная, 12-слойная и т.д. смектические пленки. Таким образом в случае II мы обнаружили следующую последовательность утоньшений $25 \rightarrow 14 \rightarrow 12 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$, в то время как для случая III, последовательность утоньшений, обусловленная ростом температуры выше $\theta_{AI}(b)$, равна $25 \rightarrow 17 \rightarrow 14 \rightarrow 12 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$. В таблице приведе-

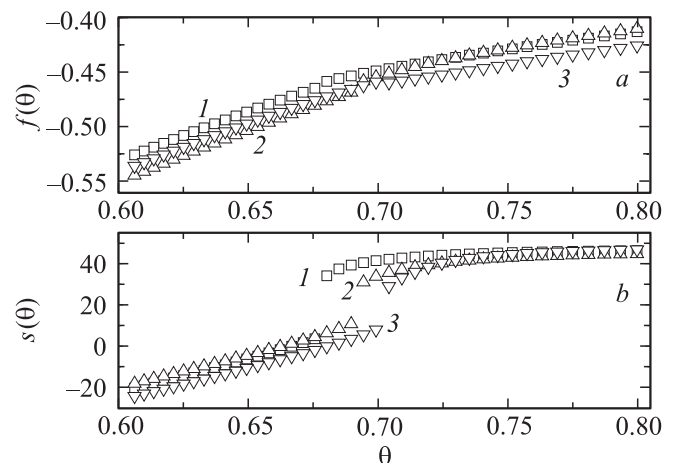


Рис. 3. (а) Зависимость полной безразмерной энергии Гельмгольца $10 \times f(\theta, \Delta)$ от безразмерной температуры θ по сечению 25-слойной СПСП без учета ($\Delta = 0$) (кривая 1) внешнего электрического поля. Зависимость $f(\theta, \Delta)$ от температуры θ для случая СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле величиной $\Delta = 0.08$ и направленное как поперек (кривая 2), так и вдоль (кривая 3) смектических слоев. (б) То же, что и на рис. 3, *a*, но для безразмерной энтропии $s(\theta)$ vs θ .

Результаты расчета безразмерных температур перехода (layer transition) $\theta_{AI}(N, \Delta)$, соответствующих трем последовательностям. Первой $25 \rightarrow 13 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$, когда $\Delta = 0$ (случай I), второй $25 \rightarrow 14 \rightarrow 12 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$, когда $\Delta = 0.08$ (случай II), третий $25 \rightarrow 17 \rightarrow 14 \rightarrow 12 \rightarrow 11 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8$, когда $\Delta = 0.08$ (случай III) соответственно

Transition	θ_{AI} (case I)	Transition	θ_{AI} (case II)	Transition	θ_{AI} (case III)
25 → 13	0.678 (359.6 K)	25 → 14	0.704 (373.4 K)	25 → 17	0.695 (368.1 K)
13 → 11	0.697 (369.7 K)	14 → 12	0.707 (375 K)	17 → 14	0.701 (371.8 K)
11 → 10	0.706 (374.44 K)	12 → 10	0.709 (376.1 K)	14 → 12	0.706 (374.5 K)
10 → 9	0.7106 (377 K)	10 → 9	0.713 (378.2 K)	12 → 11	0.711 (377.1 K)
9 → 8	0.7117 (380.3 K)	9 → 8	0.716 (379.8 K)	11 → 10	0.717 (380.1 K)
8 → 7	0.729 (386.6 K)	8 → 7	0.723 (383.5 K)	10 → 9	0.722 (383 K)
7 → 6	0.736 (390.3 K)	7 → 6	0.731 (383.5 K)	9 → 8	0.727 (385.8 K)
6 → 5	0.743 (394 K)	6 → 5	0.76 (403.1 K)	8 → 7	0.733 (388.6 K)

ны номера слоев (N), начиная с которых происходит процесс послойного выдавливания внутренних слоев в мениск (случай I — первый столбец, случай II — третий столбец, случай III — пятый столбец соответственно), и значения температур $\theta_{AI}(N, \Delta)$, при которых происходят соответствующие переходы (случай I — второй столбец, случай II — четвертый столбец, случай III — шестой столбец соответственно).

Таким образом, в случае $\Delta = 0$ (случай I), сначала выдавливается 12 слоев, при температуре $\theta_{AI}(N = 25, \Delta = 0) \sim 0.678$ (~ 359) K, в то время как в случае $\Delta = 0.08$ (случай II) первый переход утоньшения, $25 \rightarrow 14$, реализуется при $\theta_{AI}(N = 25, \Delta = 0.08) \sim 0.704$ (~ 373 K), что на ~ 13.4 K выше чем в первом случае I. В случае $\Delta = 0.08$ (случай III) первый переход утоньшения, $25 \rightarrow 17$, реализуется при $\theta_{AI}(N = 25, \Delta = 0.08) \sim 0.695$ (~ 368.1 K), что на ~ 9 K выше чем в случае I. По мере утоньшения пленки температуры $\theta_{AI}(N, \Delta = 0)$ и $\theta_{AI}(N, \Delta = 0.08)$ имеют тенденцию к сближению, что и наступает практически при переходе $9 \rightarrow 8$. Дальнейшее утоньшение СПСП приводит к тому, что уже $\theta_{AI}(N = 6, \Delta = 0) \sim 0.743$, практически на 9 K ниже чем $\theta_{AI}(N = 6, \Delta = 0.08) \sim 0.76$ (случай II), и на 5.4 K выше чем $\theta_{AI}(N = 6, \Delta = 0.08) \sim 0.733$ (случай III) соответственно. Представленные на рис. 4 расчеты полной безразмерной свободной энергии Гельмгольца $f(\theta, \Delta)$ фторированной смектической пленки, образованной молекулами H10F5MOPP, помещенными во внешнее электрическое поле, направленное как поперек (рис. 4, b), так и вдоль (рис. 4, c) смектических слоев, а также в отсутствие электрического поля (рис. 4, a), в зависимости от безразмерной температуры θ свидетельствует о том, что $f(\theta, \Delta)$ изменяется скачкообразно, вслед за уменьшением толщины СПСП.

Таким образом, наши вычисления, выполненные в рамках среднеполевой модели, показали, что электрическое поле направленное как вдоль, так и поперек СПСП сильно влияет на процесс послойного утоньшения смектических пленок образованных фторированными мезогенами, а также существенно изменяет величины температур $\theta_{AI}(N, \Delta)$, при которых происходят соответствующие переходы.

Теперь обратимся к расчету средней толщины $\mathcal{L}(N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathcal{L}_i$ и расклинивающего давления $\mathcal{P}(N)$ возникающего в СПСП в процессе ее утоньшения. Располагая значениями $q_i(\theta, \Delta)$, $\sigma_i(\theta, \Delta)$ и $f(\theta, \Delta)$ и используя самосогласованную систему уравнений (6)–(8) мы можем рассчитать влияние безразмерной температуры θ как на безразмерную величину расклинивающего давления $P(N, \theta, \Delta) = \mathcal{P}(N, \theta, \Delta)/V_0 n_0$, так и на величину средней безразмерной толщины $L(N, \theta, \Delta) = \mathcal{L}(N, \theta, \Delta)/d$ в процессе утоньшения смектической пленки. Здесь $n_0 = 1.5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ — плотность числа частиц в ЖК-системе, а $d = 3 \text{ nm}$ — толщина i -ого слоя SmA-фазы образованной фторированными мезогенами в отсутствие расклинивающего давления [3]. На рис. 5 представлены результаты расчета расклинивающего давления $P(\theta, \Delta)$ возникающего в СПСП образованной молекулами H10F5MOPP в процессе утоньшения

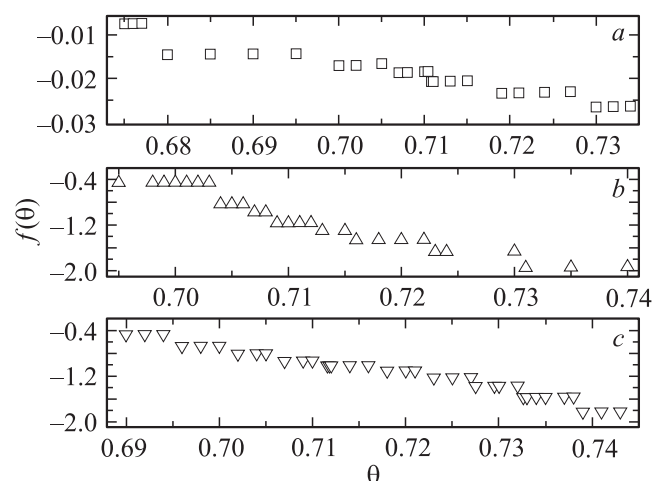


Рис. 4. (a) Зависимость полной безразмерной энергии Гельмгольца $f(\theta, \Delta)$ от безразмерной температуры θ в процессе послойного утоньшения 25-слойной СПСП без учета ($\Delta = 0$) внешнего электрического поля. (b, c) зависимость $f(\theta, \Delta)$ vs θ в процессе послойного утоньшения 25-слойной СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле величиной $\Delta = 0.08$, направленное поперек (b) и вдоль (c) смектических слоев.

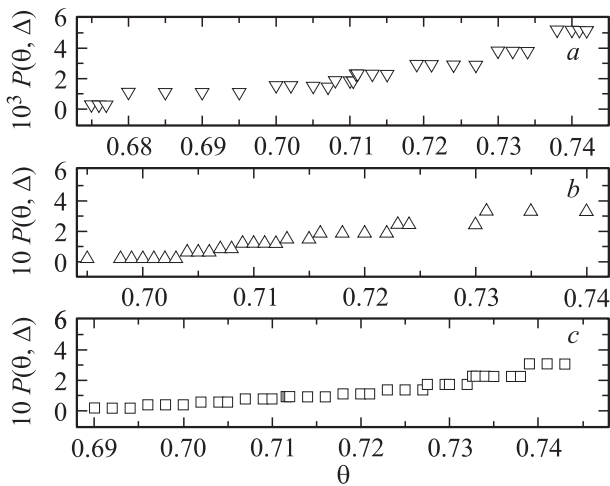


Рис. 5. То же, что на рис. 5, но для безразмерного расклинивающего давления $P(\theta, \Delta)$.

пленки по мере роста температуры $\theta > \theta_{AI}(b)$. Наши расчеты показали, что электрическое поле ($\Delta = 0.08$), направленное как поперек (случай II) (рис. 5, *b*), так и вдоль (случай III) (рис. 5, *c*) пленки, способствует более сильному сжатию смектических слоев, чем в случае, когда электрическое поле отсутствует (случай I) (рис. 5, *a*). Действительно, в обоих случаях II и III, величины расклинивающего давления $P(\theta, \Delta = 0.08)$ в среднем на 2 порядка больше величин $P(\theta, \Delta = 0)$. За такое поведение функций $P(\theta, \Delta = 0.08)$ и $P(\theta, \Delta = 0)$ ответственно сильное влияние свободной энергии Гельмгольца $f(\theta, \Delta)$, которая, в среднем, на порядок меньше в случае I, когда отсутствует электрическое поле ($\Delta = 0$), чем в случаях II и III, когда это поле присутствует ($\Delta = 0.08$). Так, в 25-слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP средние значения \mathcal{P} равны $\sim 6.6 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, для случая II, и $\sim 4.1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, для случая III соответственно, в то время как для случая I расклинивающее давление \mathcal{P} равно $\sim 3.1 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$. Полученные зависимости $P(\theta, \Delta)$ от безразмерной температуры θ , как в случае I ($\Delta = 0$), так и случаях II и III ($\Delta = 0.08$) свидетельствуют о том, что на смектические слои действует сила сжатия, возрастающая при нагревании таким образом, что с утоньшением с N -слойной до $(N-n)$ -слойной пленки эта сила скачком возрастает на конечную величину и далее, с ростом температуры, вновь медленно растет. При последующих утоньшениях этот сценарий повторяется, при том, что величина $\mathcal{P}(N) \sim \mathcal{O}(\frac{1}{N})$.

Влияние электрического поля \mathbf{E} (или Δ) на изменение средней безразмерной толщины $L(N, \theta, \Delta)$ СПСП, образованной фторированным мезогеном H10F5MOPP, было также исследовано посредством решения самосогласованных уравнений (6)–(8), и результаты представлены на рис. 6. Наши расчеты показали, что для случая I ($\Delta = 0$) и в пределах существования N -слойной пленки величина $L(N, \theta, \Delta)$ монотонно убывает с ростом температуры θ , достигая наименьшего значения

при предельном значении температуры $\theta_{AI}(N, \Delta = 0)$. При последующем утоньшении N -слойной пленки до $(N-n)$ -слойной средняя толщина $(N-n)$ -слойной пленки скачкообразно возрастает до некоторой конечной величины (см. рис. 6, *a*) и затем монотонно убывает с ростом температуры достигая наименьшего значения при $\theta_{AI}((N-n), \Delta = 0)$. Далее процесс неоднократно повторяется до размеров 6-слойной пленки. В случаях II и III вышеописанный сценарий повторяется таким образом, что выполняются последовательности утоньшений фторированных СПСП, описанные в таблице (см. рис. 6, *b* и *c*). Этот теоретический результат хорошо согласуется с результатами измерения сжатия смектических слоев, образованных другим фторированным мезогеном H8F(4,2,1)MOPP [3]. На рис. 7 представлены распределения толщин $L_i(\Delta)$ ($i = 1, \dots, 25$) по сечению 25-слойной СПСП, образованной молекулами H10F5MOPP, как с учетом воздействия электрического поля ($\Delta = 0.08$) (случай II (рис. 7, *b*) и случай III (рис. 7, *c*)) соответственно, так и в отсутствие электрического поля ($\Delta = 0$) (случай I (рис. 7, *a*)). Расчеты показали, что все три профиля $L_i(\Delta)$ ($i = 1, \dots, 25$) незначительно отличаются друг от друга, и внутренние слои смектической пленки сильнее сжимаются чем слои прилегающие к границам раздела ЖК фаза/воздух. Такой процесс сжатия можно объяснить следующим образом. Наша модель предсказывает, что величина расклинивающего давления $P(\Delta = 0.08)$, в среднем, на 2 порядка больше величины $P(\Delta = 0)$. Но поскольку модули сжатия $B_i \sim (\frac{\sigma_i}{\sigma_b})^2$, а величины трансляционных ПП σ_i ($i = 1, \dots, 25$) вблизи границ раздела ЖК-фаза/воздух значительно больше объемных значений σ_b , то в конечном счете отношения $P(N)/B_i$ сглаживаются, и мы имеем три профиля

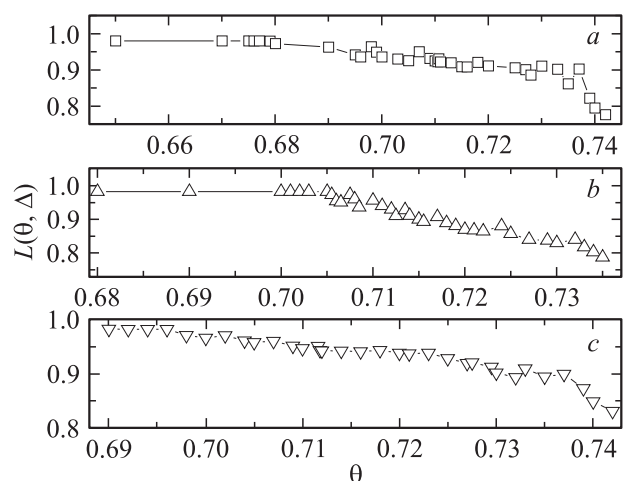


Рис. 6. (а) Зависимость средней безразмерной толщины $L(\theta, \Delta)$ от безразмерной температуры θ в процессе послыонного утоньшения 25-слойной СПСП без учета ($\Delta = 0$) внешнего электрического поля. (b, c) зависимость $L(\theta, \Delta)$ vs θ в процессе послыонного утоньшения 25-слойной СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле величиной $\Delta = 0.08$, направленное поперек (b) и вдоль (c) смектических слоев.

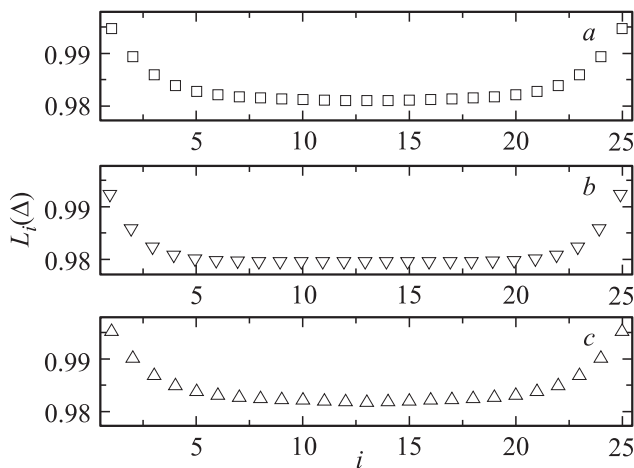


Рис. 7. (а) Профиль безразмерной толщины $L_i(\Delta)$ в зависимости от i по сечению 25-слойной СПСП без учета ($\Delta = 0$) электрического поля. (b, c) то же, что и на (а), но с учетом ($\Delta = 0.08$) внешнего электрического поля, направленного как поперек (b), так и вдоль (c) смектической пленки, образованной молекулами Н10F5МОРР.

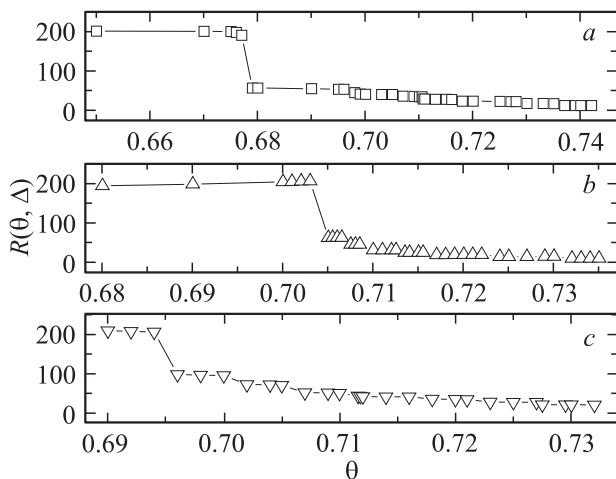


Рис. 8. (а) Зависимость безразмерной отражательной способности $R(\theta, \Delta)$ от безразмерной температуры θ в процессе послыонного утоньшения 25-слойной СПСП без учета ($\Delta = 0$) внешнего электрического поля. (b, c) зависимость $R(\theta, \Delta)$ vs θ в процессе послыонного утоньшения 25-слойной СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле величиной $\Delta = 0.08$, направленное поперек (b) и вдоль (c) смектических слоев.

$L_i(\Delta)$ ($i = 1, \dots, 25$) незначительно отличающихся друг от друга.

С целью исследования оптических свойств фторированной СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле, направленное как поперек, так и вдоль смектических слоев, были рассчитаны изменения безразмерной отражательной способности $R(\theta, \Delta) = \mathcal{R}(\theta, \Delta)/d^2k_0^2$ в процессе послыонного утоньшения N -слойной смектической пленки. Располагая наборами ПП $q_i(\Delta)$ ($i = 1, \dots, 25$), толщин $L_i(\Delta)$ ($i = 1, \dots, 25$), объемным значением ориентационного ПП q_b и значениями $n_0(b)$ и $n_e(b)$, мы

сможем с помощью уравнений (2)–(5) рассчитать величины $R(\theta, \Delta)$ соответствующие СПСП, образованной молекулами Н10F5МОРР. Величина $n_0(b)$ обыкновенного показателя преломления соответствующая объемной фазе SmA была выбрана равной 1.5 [1], в то время как величина $n_e(b)$ была выбрана равной 1.6. Такой выбор этих двух параметров был продиктован следующим соображением. Как правило, для ЖК-соединений, содержащих алкильные хвосты, двулучепреломление $\Delta n = n_e(b) - n_0(b) \sim 0.2$ [9]. Однако было установлено, что замещение атомов водорода атомами фтора ведет к уменьшению, примерно в 2 раза, величины Δn [3]. Так, что наш выбор $n_e(b) = 1.6$ вполне согласуется с последним ограничением. Результаты расчета $R(\theta, \Delta)$ в зависимости от температуры θ для трех случаев, первого, когда электрическое поле отсутствует $\Delta = 0$ (случай I) (рис. 8, a), и двух других, когда электрическое поле ($\Delta = 0.08$) направлено поперек ((случай II) (рис. 8, b)) и вдоль (случай III) (рис. 8, c)) утоньшающейся смектической пленки, представлены на рис. 8. Эти результаты свидетельствуют о том, что зависимость $R(\theta, \Delta)$ от температуры θ представляет собой ступенчатую функцию, которая по мере роста температуры выше значения $\theta_{AI}(b)$ убывает до 6-слойной пленки. Такое скачкообразное понижение значений $R(\theta, \Delta)$ согласуется с экспериментально полученным результатом для отражательной способности СПСП, образованной фторированным мезогеном Н10F5МОРР [1].

5. Заключение

В настоящей работе представлены исследования структурных, термодинамических и оптических свойств фторированных свободно-подвешенных смектических пленок (СПСП) по мере их нагревания, начиная с температуры $T_{AI}(b)$ фазового перехода смектической фазы (SmA) в изотропное состояние (I) в объеме жидкокристаллического (ЖК) материала. Теоретически методами, выполненными в рамках среднеполевой модели, были рассчитаны наборы как ориентационных, так и трансляционных параметров порядка (ПП) N -слойной СПСП, образованной фторированными мезогенами Н10F5МОРР. Далее, в рамках этой же модели были рассчитаны свободная энергия Гельмгольца и энтропия, приходящиеся на одну молекулу Н10F5МОРР. Были также рассчитаны структурные и термодинамические свойства этой же N -слойной СПСП, помещенной во внешнее электрическое поле, направленное как поперек, так и вдоль смектических слоев. Термодинамический анализ, выполненный в рамках среднеполевой модели, показал, что электрическое поле оказывает сильное влияние на процесс послыонного утоньшения смектической пленки, образованной молекулами Н10F5МОРР, а также существенно изменяет величины температур $T_{AI}(N)$, начиная с которых реализуется послыонное утоньшение смектических пленок. Наши вычисления также показали, что в процессе утоньшения СПСП, образованных молекулами Н10F5МОРР, на

внутренние смектические слои действует расклинивающее давление $\mathcal{P}(N)$, величина которого обратно пропорциональна числу смектических слоев в N -слойной пленке. Это давление приводит к тому, что толщина межслоевых расстояний монотонно убывает по мере продвижения в объем СПСП. Расчеты отражательной способности $R(T, N)$ СПСП в процессе послойного утоньшения N -слойной пленки, вызванного ростом температуры $T > T_{AI}(b)$, показали, что $R(T, N)$ представляет собой ступенчатую функцию T , которая монотонно убывает скачкообразным способом по мере роста температуры. Такое скачкообразное убывание $R(T, N)$ согласуется с экспериментально полученными данными для отражательной способности СПСП, образованной фторированными мезогенами H10F5MOPP.

Однако следует отметить, что в рамках предложенного подхода мы по отдельности рассчитывали термодинамические и структурные характеристики СПСП, а затем вычисляли как расклинивающее давление, так и толщины межслоевых расстояний. В связи с этим представляется перспективным обобщить развитую модель и рассмотреть самосогласованную систему уравнений, объединяющую не только уравнения (6)–(8), но и уравнения (9)–(13). Действительно, в выражениях для анизотропных эффективных потенциалов $\Phi_i(z_i, \theta_i)$ ($i = 1, \dots, N$) фигурирует постоянная величина межслоевого расстояния d . В перспективе, эта величина должна быть заменена рядом толщин $\mathcal{L}_i = d(1 - \mathcal{P}/B_i)$ ($i = 1, \dots, N$), соответствующих i -ому слою. Тем самым, мы должны решать самосогласованную систему нелинейных уравнений (6)–(13), причем критерием сходимости должно быть выбрано условие минимизации свободной энергии Гельмгольца.

Такое усложнение вычислительной процедуры позволяет надеяться на то, что расчетные значения температур $T_{AI}^{th}(N)$, при которых происходит процесс утоньшения СПСП, сблизятся с экспериментально полученными значениями температур $T_{AI}^{ex}(N)$ [1,7].

Список литературы

- [1] T. Stoebe, P. Mach, C.C. Huang. Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
- [2] E.I. Demikhov, V.K. Dolganov, K.P. Meletov. Phys. Rev. E **52**, R1285 (1995).
- [3] P. Mach, P.M. Johnson, E.D. Wedell, F. Lintgen, C.C. Huang. Europhys. Lett. **40**, 399 (1997).
- [4] A.V. Zakharov, I. Śliwa. J. Chem. Phys. **140**, 124705 (2014).
- [5] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Наука, М. (1973). 719 с.
- [6] P.G. de Gennes, J. Prost. The physics of liquid crystals. Oxford Univ. Press, Oxford (1995). 400 p.
- [7] A.V. Zakharov, D.E. Sullivan. Phys. Rev. E **82**, 041704 (2010).
- [8] W.L. McMillan. Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
- [9] Л.М. Блинов. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. Наука, М. (1978). 384 с.