

# Расклинивающее давление в свободно подвешенных смектических-А пленках и его влияние на их отражательную способность

© Л.В. Миранцев

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: miran@microm.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 10 августа 2000 г.  
В окончательной редакции 21 октября 2000 г.)

Представлены результаты расчетов расклинивающего давления и средней толщины смектических слоев в свободно подвешенных жидкокристаллических пленках при их нагревании выше температуры исчезновения смектического порядка в объеме мезогенов. Исследовано влияние расклинивающего давления на отражательную способность свободно подвешенных смектических-А пленок с различным числом смектических слоев. Результаты расчетов согласуются с результатами экспериментального исследования отражательной способности свободно подвешенных смектических-А пленок в оптическом диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32448).

Смектические жидкие кристаллы (ЖК) обладают замечательной способностью образовывать свободные подвешенные пленки, площадь которых достигает величины порядка  $1 \text{ cm}^2$  [1], а толщина может меняться от нескольких сотен слоев до двух и даже одного смектического слоя [2,3]. Благодаря этому такие пленки являются идеальными объектами для исследования поведения двумерных физических систем. Кроме того, в них часто наблюдаются явления, не имеющие места в объемной фазе ЖК [4–15]. По этой причине в течение последних 15–20 лет свободно подвешенные смектические пленки (СПСП) довольно интенсивно изучаются как экспериментально [2–20], так и теоретически [21–30].

Одним из наиболее эффективных методов экспериментального исследования СПСП является исследование их оптических характеристик, а именно спектров пропускания [20] и отражательной способности [3,4,9–14] в оптическом диапазоне длин волн. Именно измерения коэффициента отражения [9,10] свободно подвешенных смектических-А пленок (СПСАП) некоторых ЖК-соединений позволили обнаружить в них новое замечательное явление скачкообразного послойного уменьшения толщины пленки при ее нагревании выше температуры исчезновения смектического порядка в объемной фазе ЖК. Благодаря таким скачкам толщина СПСАП может последовательно уменьшаться от нескольких десятков до двух смектических слоев, причем температура существования двуслойных пленок может на  $\sim 10\text{--}20 \text{ K}$  превышать температуру фазовых переходов смектик-А–изотропная фаза (Sm A–I) или Sm I–нематик (Sm A–N) в толстых образцах этих же мезогенов. Более поздние высокоточные измерения [14] оптической отражательной способности свободно подвешенных пленок ЖК-материалов, демонстрирующих подобное поведение, например, частич-

но фторированного мезогена 2-(4(1,1-dihydro)-2-(2-perfluorobutoxy) perfluoroethoxy) phenyl-5-octyl pyrimidine [H8F(4,2,1)MOPP], выявили значительное сжатие смектических слоев в этих пленках. При этом средняя толщина смектических слоев  $N$ -слойной СПСАП определялась из данных измерения ее отражательной способности  $R$  с помощью соотношения

$$R = cN^2, \quad (1)$$

где  $c = [(n_0^2 - 1)k_0L]^2/4$ ,  $n_0$  — обыкновенный показатель преломления,  $k_0$  — волновое число используемого в эксперименте монохроматического света,  $L$  — средняя толщина смектического слоя пленки. Величина  $n_0$  считалась не зависящей от температуры и равной обыкновенному показателю преломления для объемной смектической-А фазы ЖК, используемого для создания СПСАП. Было найдено, что при нагревании  $N$ -слойной ( $N = 10, 9, 8, 7, \dots, 3$ ) пленки до предельно высокой температуры ее существования  $T_c(N)$  средняя толщина ее слоев монотонно уменьшалась до некоторой минимальной величины, а затем после скачкообразного уменьшения числа слоев СПСАП на единицу также скачкообразно возрастала почти до своего первоначального значения. При дальнейшем нагревании уже  $(N - 1)$ -слойной СПСАП наблюдалось аналогичное поведение. При этом изменения средней толщины смектических слоев пленки достигали величины порядка  $1 \text{ \AA}$ . Следует также отметить, что минимальное значение средней толщины слоев  $N$ -слойной пленки, достигаемое при температуре  $T_c(N)$ , уменьшалось с уменьшением числа слоев  $N$ . Другими словами, минимальное значение средней толщины слоя для девятислойной пленки меньше, чем для десятислойной, а для восьмислойной СПСАП меньше, чем для девятислойной и т.д. Измерения отражательной способности свободно

подвешенных пленок другого частично фторированного ЖК-соединения H10F5MOPP, также демонстрирующих послойные скачкообразные уменьшения толщины при нагревании выше температуры перехода Sm A–I в объемной фазе, выявили аналогичное поведение смектических слоев в этих пленках, однако их отражательные способности при нагревании до предельно высокой температуры существования  $T_c(N)$  уменьшались с ростом температуры почти в 2 раза медленнее, чем коэффициенты отражения таких же пленок мезогена H8F(4,2,1)MOPP. С этими результатами резко контрастируют данные [12] измерения коэффициента отражения СПСАП, образованных мезогеном 54COOBC, молекулы которого имеют обыкновенные алкильные хвосты без атомов фтора. Хотя свободно подвешенные пленки этого соединения тоже претерпевают скачкообразные послойные уменьшения своей толщины при нагревании выше температуры перехода Sm A–I в объеме мезогена, при заданном числе  $N$  слоев пленки повышение ее температуры вплоть до максимально возможного значения  $T_c(N)$  не приводит к каким-либо заметным изменениям ее отражательной способности. Согласно (1), более быстрому уменьшению отражательной способности  $N$ -слойной пленки с ростом ее температуры соответствует большая отрицательная величина коэффициента  $K_L$  теплового расширения ее слоев. Если же отражательная способность пленки не меняется при нагревании вплоть до температуры  $T_c(N)$  скачкообразного уменьшения ее толщины, то средняя толщина смектических слоев такой СПСАП вообще не зависит от температуры. Отсюда следует, что сжатие смектических слоев в свободно подвешенных пленках H10F5MOPP меньше, чем в СПСАП ЖК H8F(4,2,1)MOPP, а в свободно подвешенных пленках 54COOBC сжатие слоев вообще отсутствует. Причина столь разного поведения слоев свободно подвешенных пленок, образованных различными мезогенами, к настоящему времени остается невыясненной.

Необходимо отметить, что формула (1), с помощью которой обрабатывались данные изменений во всех экспериментальных работах [3,4,9–14] по оптической отражательной способности СПСАП, справедлива только для однородной пленки с показателем преломления, не зависящим от расстояния до ее ограничивающих поверхностей [31]. Но свободно подвешенные смектические пленки можно считать пространственно однородными только при температурах, значительно более низких, чем температуры фазовых переходов Sm A–N или Sm A–I в объеме ЖК. В этом случае Sm A-структура является достаточно хорошо установившейся во всем объеме пленки, и ориентационное и трансляционное упорядочения молекул во внутренних и поверхностных слоях пленки мало отличаются друг от друга. Если предположить, что в свободно подвешенных пленках, так же как и в толстых ЖК-образцах, обыкновенный  $n_o$  и необыкновенный  $n_e$  показатели преломления зависят от величины параметра ориентационного порядка  $s$  [32], то эти показатели тоже должны быть практически одинаковыми для

всех слоев пленки. Однако, как уже отмечалось выше, сжатие смектических слоев в СПСАП наблюдалось при температурах, значительно превышающих температуры исчезновения смектического порядка в объеме мезогенов. Согласно микроскопической модели [24,25,27,29], довольно хорошо описывающей поведение свободно подвешенных пленок при их нагревании выше точек фазовых переходов Sm A–N и Sm A–I, в этом случае как ориентационное, так и трансляционное упорядочение во внутренних слоях пленки может быть существенно ниже, чем вблизи свободных ограничивающих поверхностей. Этот теоретический результат был подтвержден экспериментально [20] при исследовании спектров оптического пропускания СПСАП цианобифенилов различной толщины в области электронных полос поглощения молекул ЖК. Оказалось, что ориентационное упорядочение молекул в первых поверхностных слоях пленок действительно превосходит ориентационное упорядочение во внутренних слоях. Кроме того, наблюдалось заметное ослабление ориентационного порядка в СПСАП при их нагревании. Следовательно, в таких пленках показатели преломления  $n_o$  и  $n_e$  должны изменяться с расстоянием до свободной поверхности, а также зависеть от температуры, что совершенно не учитывается при использовании простого соотношения (1) в обработке и интерпретации данных измерений [3,4,9–14] оптической отражательной способности СПСАП. Без учета профилей показателей преломления в СПСАП и их температурных зависимостей невозможно по этим данным правильно определить температурную зависимость толщины смектических слоев, а следовательно, и степень их сжатия. Например, экспериментально наблюдаемое [12] отсутствие заметной температурной зависимости отражательной способности свободно подвешенных смектических-А пленок ЖК 54COOBC при их нагревании вплоть до скачкообразного уменьшения толщины на целое число слоев отнюдь не означает отсутствие такого сжатия.

В настоящей работе показано, что причиной сжатия смектических слоев в свободно подвешенных смектических-А пленках является расклинивающее давление, возникающее в них при нагревании выше температуры исчезновения смектического порядка в объеме ЖК. Приводятся полученные в рамках микроскопической модели [24,25,27,29] результаты расчетов величины этого давления в СПСАП различной толщины. Рассчитаны температурные зависимости средней толщины смектических слоев этих пленок, сжимающихся под действием расклинивающего давления. При этом учитываются зависимости модулей растяжения (сжатия)  $V$  смектических слоев от расстояния до ограничивающих поверхностей пленки и от температуры, которые также определяются с помощью модели [24,25,27,29] для свободно подвешенных смектических-А пленок. Исследовано влияние расклинивающего давления на отражательную способность СПСАП с различным числом смектических слоев. При расчете отражательной способности свободно подвешенных пленок используется

характеристическая матрица  $M$  [31] для слоистой диэлектрической пластины, каждый слой которой характеризуется толщиной  $L_i$ , равной толщине  $i$ -го смектического слоя пленки, сжатого под действием расклинивающего давления, и "локальным" показателем преломления  $n_i$ , который рассчитывается, исходя из профиля параметра ориентационного порядка в СПСАП, найденного с помощью микроскопической модели [24,25,27,29]. Результаты расчетов согласуются с результатами экспериментального исследования отражательной способности свободно подвешенных смектических-А пленок в оптическом диапазоне длин волн и позволяют объяснить разницу в температурных зависимостях этих величин для пленок частично фторированных мезогенов и пленок ЖК, образованных молекулами с обыкновенными алкильными хвостами.

## 1. Расклинивающее давление и сжатие смектических слоев в свободно подвешенных смектических-А пленках

Рассмотрим  $N$ -слойную свободно подвешенную смектическую-А пленку с единичной площадью поверхности, находящуюся в контакте с резервуаром того же мезогена при одинаковых температуре  $T$  и внешнем давлении  $P_{\text{ext}}$ . Этот резервуар необходим для поддержания стабильного состояния пленки [1], так как он компенсирует ее потери молекул, вызванные испарением. Предположим, что пленка претерпевает уменьшение своей толщины на один смектический слой при постоянных  $T$  и  $P_{\text{ext}}$ . Естественно, что ЖК-молекулы, теряемые пленкой при таком уменьшении, переходят в резервуар. Пусть  $F_N$  и  $F_{N-1}$  — свободные энергии первоначальной  $N$ -слойной и новой  $(N - 1)$ -слойной СПСАП соответственно,  $F_{r1}$  — свободная энергия резервуара до перехода в него молекул пленки, а  $F_{r2}$  — его свободная энергия после такого перехода. Тогда изменение  $\Delta F$  полной свободной энергии системы пленка + резервуар, вызванное уменьшением толщины пленки на один слой, равно

$$\Delta F = (F_{N-1} + F_{r2}) - (F_N + F_{r1}). \quad (2)$$

Если температура  $T$  системы пленка + резервуар существенно ниже температуры фазовых переходов Sm A–N или Sm A–I в объеме ЖК, то окружающий СПСАП резервуар находится в Sm A-фазе, совпадающей со смектической-А структурой пленки, и уменьшение ее толщины на один слой эквивалентно простому перемещению этого слоя в резервуар без изменения своего состояния. Очевидно, что изменение свободной энергии системы СПСАП + резервуар в этом случае практически равно нулю и уменьшение толщины пленки не требует совершения работы.

Ситуация существенно меняется, если рассматривать уменьшение толщины СПСАП на один смектический слой при температуре  $T$ , превышающей температуру исчезновения смектического порядка в объеме ЖК. В этом случае окружающий пленку резервуар находится либо в изотропной, либо в нематической фазе, и переходящий в него смектический слой пленки также переходит в одно из этих менее упорядоченных состояний. Следовательно, изменение свободной энергии системы пленка + резервуар должно быть отлично от нуля. Например, если в мезогене, образующем СПСАП, Sm A-фаза при нагревании переходит в изотропное состояние, свободная энергия которого обычно принимается за нулевой уровень отсчета энергии, изменение  $\Delta F$  полной свободной энергии системы пленка + резервуар просто равно

$$\Delta F = F_{N-1} - F_N. \quad (3)$$

Величина  $\Delta F$ , которая может быть найдена с помощью модели [24,25,27,29] для любой  $N$ -слойной СПСАП при любой температуре  $T$  из области ее существования, равна работе, которую необходимо совершить над пленкой с единичной площадью поверхности, чтобы уменьшить ее толщину на один слой. С этой работой связано дополнительное давление

$$\Delta P = -\Delta F/L, \quad (4)$$

которое действует на слои СПСАП со стороны ее ограничивающих свободных поверхностей. Дерягиным было показано [33], что такое давление, которое он назвал расклинивающим, должно действовать во всех ограниченных тонких слоях жидкостей со структурой, отличной от структуры объемной фазы. Если величина  $\Delta F$  в (4) является положительной, то расклинивающее давление препятствует уменьшению толщины СПСАП и на ее слои действует сила растяжения. Если же  $\Delta F < 0$ , то расклинивающее давление способствует уменьшению толщины пленки и ее слои подвержены силе сжатия. Как будет видно далее в СПСАП при их нагревании выше температуры исчезновения смектического порядка в объеме ЖК реализуется именно вторая ситуация.

Действие расклинивающего давления на смектические слои свободно подвешенных смектических пленок должно приводить к изменению их толщины. Согласно закону Гука, толщину  $L_i$  каждого  $i$ -го слоя пленки можно определить как

$$L_i = L_0(1 - \Delta P/B_i), \quad (5)$$

где  $L_0$  — толщина слоя в отсутствие расклинивающего давления,  $B_i$  — модуль растяжения (сжатия)  $i$ -го слоя СПСАП. Величины этих модулей можно найти, используя следующие соображения. Хорошо известно, что модуль  $B$  растяжения (сжатия) смектических слоев в объеме СЖК пропорционален квадрату параметра трансляционного порядка  $\tau$  [32]. Если допустить, что в свободно подвешенных пленках во всем температурном интервале их существования, включая температуры,

превышающие точки фазовых переходов Sm A–N или Sm A–I в объеме ЖК, имеют место те же соотношения между упругими модулями и параметрами ориентационного и трансляционного порядка, что и в объеме мезофаз, то фигурирующие в уравнении (5) упругие модули  $B_i$  для смектических слоев в СПСАП также могут быть вычислены с помощью микроскопической модели [24,25,27,29]. Модель позволяет определить значения параметров ориентационного  $s_i(T)$  и трансляционного  $\tau_i(T)$  порядка для каждого слоя пленки произвольной толщины при любой температуре  $T$  из области ее существования. Кроме того, в случае очень толстых пленок ( $N \rightarrow \infty$ ) она дает значения этих параметров в центре пленки, полностью совпадающие с результатами хорошо известной теории Мак-Миллана [34] для объемной смектической-А фазы. Если известно значение упругого модуля  $B$  в объеме смектической-А фазы при некоторой температуре  $T_0$  ( $B(T_0) \equiv B_0$ ), более низкой, чем температура фазовых переходов Sm A–I или Sm A–N, то с помощью модели [24,25,27,29] можно найти значение параметра порядка  $\tau(T_0) \equiv \tau_0$  при этой температуре, а затем с помощью соотношения

$$B_i(T) = B_0(\tau_i(T)/\tau_0)^2 \quad (6)$$

определить значения упругих модулей  $B_i$  для всех слоев пленки заданной толщины при любой температуре  $T$  из области ее существования.

## 2. Отражательная способность свободно подвешенных смектических-А пленок

При вычислении отражательной способности  $N$ -слойной СПСАП будем рассматривать последнюю как неоднородную диэлектрическую пластину, состоящую из  $N$  слоев с толщинами, равными толщине смектических слоев пленки  $L_i$  и "локальными" показателями преломления  $n_i$ . Согласно [31], распространение в такой пластине нормально падающего на нее монохроматического света полностью описывается характеристикой  $2 \times 2$  матрицей  $M$ , элементы которой определяются следующими соотношениями:

$$M_{11} = M_{22} = 1, \quad (7)$$

$$M_{12} = -ik_0 \sum_{i=1}^N L_i, \quad (8)$$

$$M_{21} = -ik_0 \sum_{i=1}^N n_i^2 L_i. \quad (9)$$

Отражательная способность  $R$  такой слоистой диэлектрической пластины равна [31]

$$R = |r|^2, \quad (10)$$

где

$$r = [(M_{11} + M_{12}) - (M_{21} + M_{22})] / [(M_{11} + M_{12}) + (M_{21} + M_{22})]. \quad (11)$$

Если выполняется условие

$$k_0 \sum_{i=1}^N (n_i^2 + 1)L_i \ll 1,$$

которое справедливо для видимого излучения и не очень толстых ( $N \leq 10$ ) СПСАП, то несложные вычисления приводят к следующему выражению для  $R$ :

$$R \approx (k_0^2/4) \left[ \sum_{i=1}^N (n_i^2 - 1)L_i \right]^2. \quad (12)$$

Нетрудно убедиться, что если, как в работах [3,4,9–14], допустить, что пленка является пространственно однородной ( $n_1 = n_2 = \dots = n_i = \dots = n_N = n_0$ ), то уравнение (12) переходит в формулу (1).

Локальные показатели преломления  $n_i$  для слоев СПСАП могут быть определены, исходя из соображений, аналогичных соображениям, используемым нами ранее для определения модулей  $B_i$  растяжения (сжатия) слоев пленки. Как известно, зависимости обыкновенного  $n_o$  и необыкновенного  $n_e$  показателей преломления для объемной фазы ЖК от параметра  $s$  ориентационного порядка в ней могут быть записаны следующим образом [32,35]:

$$n_o^2 = 1 + A(\bar{\beta} - (1/3)\Delta\beta s), \quad (13)$$

$$n_e^2 = 1 + A(\bar{\beta} + (2/3)\Delta\beta s), \quad (14)$$

где  $A$  — некоторая константа, характерная для данного мезогена,  $\bar{\beta}$  — средняя поляризуемость молекул ЖК, а  $\Delta\beta$  — анизотропия их поляризуемости. Если известны значения этих показателей преломления для объемной смектической-А фазы при уже упомянутой выше температуре  $T_0$  ( $n_o(T_0) \equiv n_o^{(0)}$ ,  $n_e(T_0) \equiv n_e^{(0)}$ ), более низкой, чем температура фазовых переходов Sm A–I или Sm A–N, то с помощью модели [24,25,27,29] можно найти значение параметра ориентационного порядка  $s(T_0) \equiv s_0$  при этой температуре и, комбинируя уравнения (13) и (14), определить фигурирующие в них величины  $A\bar{\beta}$  и  $A\Delta\beta$ . Если далее допустить, что в свободно подвешенных пленках между локальными коэффициентами преломления  $n_i$  и локальными параметрами ориентационного порядка  $s_i$  имеют место те же соотношения, что и в объеме мезофаз, то локальные коэффициенты преломления для слоев СПСАП можно вычислить с помощью уравнений (13) и (14), подставив в них найденные значения  $A\bar{\beta}$ ,  $A\Delta\beta$  и вычисленные с помощью микроскопической модели [24,25,27,29] локальные параметры ориентационного порядка  $s_i$ . В случае нормального падения света на пленку окончательное

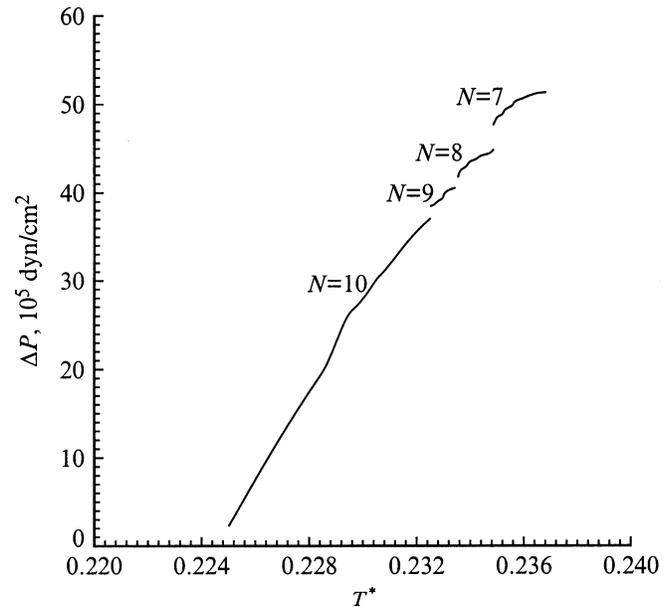
выражение для локальных коэффициентов преломления  $n_i$  имеет вид

$$n_i^2 = \left[ (n_e^{(0)})^2 + 2(n_0^{(0)})^2 \right] / 3 - \left[ (n_e^{(0)})^2 - (n_0^{(0)})^2 \right] (s_i/s_0). \quad (15)$$

Уравнения (12) и (15), а также полученные ранее уравнения (4)–(6) полностью решают задачу нахождения отражательной способности  $R$   $N$ -слойной СПСАП при любой температуре  $T$  из области ее существования.

### 3. Результаты численных расчетов и их обсуждение

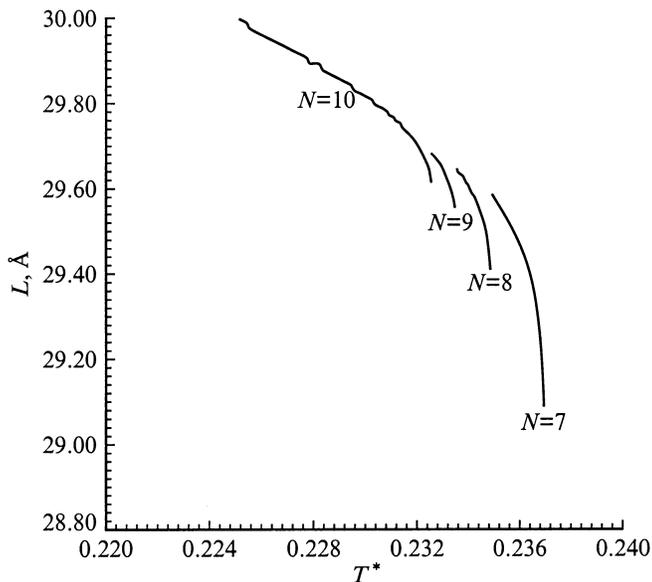
Численные расчеты расклинивающего давления  $\Delta P$ , средней толщины смектических слоев  $L = (1/N) \sum_{i=1}^N L_i$  и отражательной способности  $R$  проводились для СПСАП, состоящих из  $N = 10, 9, 8, 7$  и 6 слоев. При этом предполагалось, что эти пленки созданы из ЖК, демонстрирующего сильный переход первого рода из изотропной фазы в смектическую-А фазу. В модели Мак-Миллана для объемной смектической-А фазы [34], а также в модели для свободно подвешенных смектических-А пленок [24,25,27,29], такому случаю соответствует значение модельного параметра  $\alpha = 2 \exp[-(\pi r_0/L)^2] \geq 0.98$ . Здесь  $r_0$  — характерный радиус взаимодействия для модельного парного потенциала межмолекулярного взаимодействия, используемого в теории Мак-Миллана. В наших расчетах использовалось значение  $\alpha = 1.05$ . Такой выбор объясняется тем, что в [12,14] измерялась отражательная способность свободно подвешенных пленок, образованных мезогенами, демонстрирующими фазовый переход первого рода Sm A–I. Согласно модели Мак-Миллана [34] при  $\alpha = 1.05$  температура фазового перехода Sm A–I в объеме ЖК равна  $T_{AI} = 0.2249(V_0/k_B)$ , где  $V_0$  — константа межмолекулярного взаимодействия, а  $k_B$  — постоянная Больцмана. Величина константы межмолекулярного взаимодействия  $V_0$  выбиралась таким образом, чтобы абсолютная температура  $T_{AI}$  фазового перехода Sm A–I в объеме ЖК совпадала с экспериментально найденной температурой (344 К [14]) этого перехода в частично фторированном ЖК [Н8F(4,2,1)МОРР]. Ориентирующее действие свободной поверхности пленок на молекулы ЖК считалось достаточно сильным. Отношение константы взаимодействия  $W$ , которая в модели [24,25,27,29] определяет силу эффективного внешнего поля, имитирующего это действие, к константе межмолекулярного взаимодействия  $V_0$  считалось равным 1.8. Согласно этой модели, при таком сильном ориентирующем действии свободной поверхности на молекулы ЖК достижение предельно высокой температуры существования СПСАП приводит не к ее разрыву, а к скачкообразному уменьшению толщины на целое число слоев. Именно такой эффект наблюдался в экспериментах [12,14] на свободно подвешенных пленках ЖК Н10F5МОРР, Н8F(4,2,1)МОРР и 54СООВС. Толщина  $L_0$  смектических



**Рис. 1.** Температурная зависимость расклинивающего давления  $\Delta P$  в СПСАП, первоначально содержащей десять смектических слоев. Номера ( $N = 10, \dots, 7$ ) над отдельными участками зависимости указывают соответствующее число слоев в пленке.

слоев в отсутствие расклинивающего давления считалась равной  $L_0 = 30 \text{ \AA}$ , а в качестве плотности  $\rho_0$  числа молекул в ЖК бралась типичная для большинства мезогенов величина  $\rho_0 = 1.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Величина модуля растяжения (сжатия) смектических слоев  $B_0$  считалась определенной при температуре чуть более низкой, чем температура  $T_{AI}$  перехода Sm A–I в объеме ЖК, и бралась равной  $B_0 = 5.5 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ , что почти на порядок больше типичных значений ( $B_0 \sim 10^7 - 10^8 \text{ дин/см}^2$ ) для обычных ЖК, состоящих из молекул с алкильными хвостами. Такой выбор объясняется тем, что большие по сравнению с обычными ЖК значения модуля растяжения (сжатия) смектических слоев характерны именно для частично фторированных мезогенов [13,18], СПСАП которых демонстрируют скачкообразное послойное уменьшение толщины при их нагревании. Показатели преломления  $n_0^{(0)}$  и  $n_e^{(0)}$  для простоты также считались определенными при температуре, чуть более низкой, чем температура  $T_{AI}$ . Величина первого из них считалась равной величине  $n_0^{(0)} = 1.48$ , которая использовалась в экспериментальных работах [3,4,9–14]. Что касается второго показателя преломления  $n_e^{(0)}$ , то в наших расчетах были использованы три его значения, а именно  $n_e^{(0)} = 1.6, 1.65$  и  $1.7$ . Причины такого выбора будут обсуждаться далее.

Прежде всего с помощью модели [24,25,27,29] было вычислено расклинивающее давление  $\Delta P$  для СПСАП различной толщины и при различных значениях температуры вплоть до предельно высоких температур  $T_e(N)$  их существования. На рис. 1 показана полу-



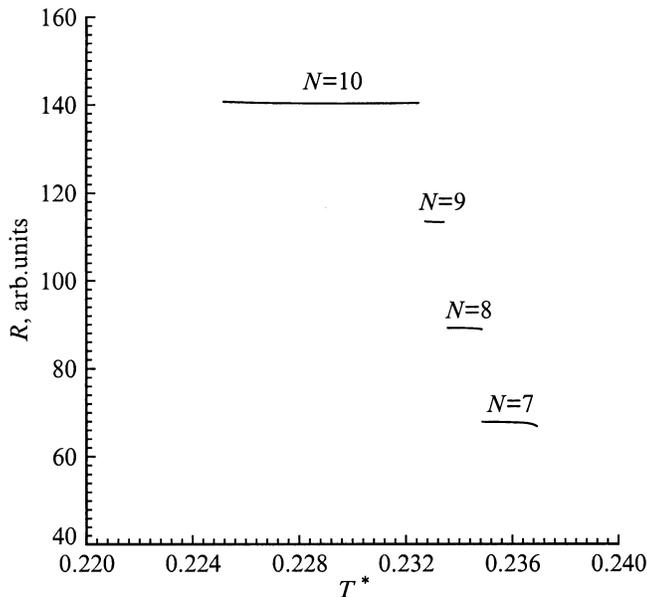
**Рис. 2.** Зависимость средней толщины  $L$  смектических слоев в СПСАП от приведенной температуры  $T^*$ . Первоначально пленка содержала десять слоев. Обозначения те же, что и на рис. 1.

ченная зависимость  $\Delta P$  от приведенной температуры  $T^* = k_B T / V_0$ , соответствующая процессу нагревания свободно подвешенной пленки, первоначально состоящей из десяти смектических слоев, выше температуры  $T_{AI}$  исчезновения смектического порядка в объеме ЖК. При этом пленка претерпевает ряд последовательных послойных скачкообразных уменьшений своей толщины ( $10 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow \dots$ ), которым соответствуют небольшие разрывы в демонстрируемой температурной зависимости, разделяющие ее на отдельные участки, описывающие поведение расклинивающего давления в десяти-, девяти-, восьми- и семислойной СПСАП. На каждом из таких участков величина этого давления положительна и монотонно растет с повышением температуры, достигая наибольшего значения при предельно высокой температуре существования пленки с заданным числом слоев. Следовательно, во всех СПСАП на смектические слои действует сила сжатия, возрастающая при их нагревании. При этом максимальное значение  $\Delta P$  для девятислойной пленки больше, чем для десятислойной, для восьмислойной больше, чем для девятислойной и т.д. Из рисунка также видно, что абсолютная величина расклинивающего давления в свободно подвешенных ЖК пленках может быть довольно большой. Так, например, в семислойной СПСАП максимальное значение  $\Delta P$  почти в 5 раз превышает величину атмосферного давления.

Затем из приведенной выше температурной зависимости расклинивающего давления в первоначально десятислойной СПСАП с помощью соотношений (5) и (6) были определены аналогичные зависимости для толщин сжимаемых под действием этого давления слоев этой пленки. Полученные при этом результаты показаны на

рис. 2, на котором изображена температурная зависимость средней толщины  $L$  смектических слоев пленки. Как и на рис. 1, эта зависимость состоит из отдельных участков для десяти-, девяти-, восьми- и семислойной СПСАП, разделенных разрывами при температурах, соответствующих скачкообразным послойным уменьшениям толщины пленки. На каждом из таких участков величина  $L$  монотонно убывает с ростом температуры, достигая наименьшего значения при предельно высокой температуре существования пленки с данным числом слоев. Однако при скачкообразном уменьшении числа слоев пленки на единицу средняя толщина пленки также скачкообразно возрастает. Этот теоретический результат, прекрасно согласующийся с результатами экспериментов [14] на СПСАП ЖК H8F(4,2,1)MOPP, имеет следующее довольно простое качественное объяснение. Как уже говорилось, модель [24,25,27,29] предсказывает монотонное возрастание расклинивающего давления в  $N$ -слойной свободно подвешенной пленке при ее нагревании до предельно высокой температуры  $T_c(N)$  ее существования (рис. 1). Кроме того, модель предсказывает уменьшение локальных параметров ориентационного  $s_i(T)$  и трансляционного  $\tau_i(T)$  порядка для слоев СПСАП при таком нагревании, а следовательно, уменьшение их модулей  $B_i$  растяжения (сжатия). Таким образом, согласно уравнению (5), с ростом температуры толщины  $L_i$  смектических слоев  $N$ -слойной пленки должны уменьшаться под действием расклинивающего давления. При достижении предельной температуры  $T_c(N)$   $N$ -слойная СПСАП теряет один смектический слой, вследствие чего в ней, согласно модели [24,25,27,29], скачкообразно возрастают расклинивающее давление, а также локальные параметры порядка  $s_i(T)$  и  $\tau_i(T)$ . Однако скачок в величине расклинивающего давления довольно мал (рис. 1), а скачкообразный рост параметров порядка, а следовательно, и модулей упругости  $B_i$  весьма существен. В результате этого, согласно соотношению (5), толщины  $L_i$  смектических слоев  $(N - 1)$ -слойной пленки должны скачкообразно увеличиться по сравнению с толщинами слоев в  $N$ -слойной СПСАП. Следует также отметить, что рассчитанные нами минимальные значения средней толщины слоев в  $N$ -слойной пленке, достигаемые при температуре  $T_c(N)$ , уменьшаются с уменьшением числа слоев  $N$  (рис. 2) вследствие роста максимальной величины расклинивающего давления (рис. 1). Этот результат, а также порядок ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) теоретически рассчитанной абсолютной величины уменьшения средней толщины слоев свободно подвешенных пленок при их нагревании выше температуры перехода Sm A-I в объеме ЖК также хорошо согласуются с результатами эксперимента [14].

С помощью соотношений (12) и (15) была рассчитана температурная зависимость отражательной способности  $R$  для СПСАП, содержащей первоначально десять смектических слоев, при ее нагревании выше температуры  $T_{AI}$  (рис. 3). При этом использовались ранее рассчитанные температурные зависимости толщин  $L_i$  слоев пленки. Как уже указывалось выше, используемая в расчетах

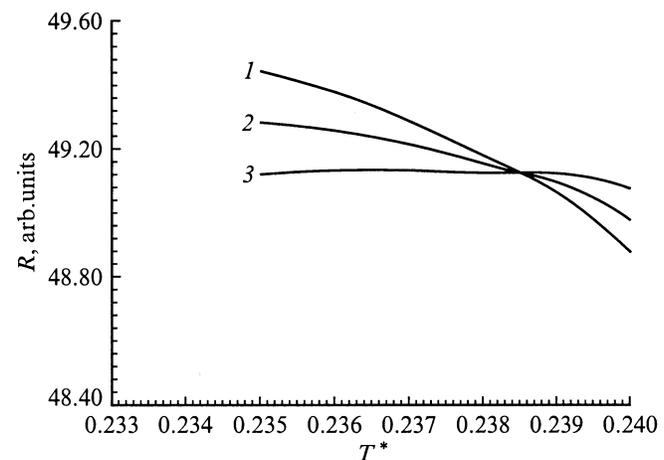


**Рис. 3.** Температурная зависимость отражательной способности  $R$  свободно подвешенной смектической-А пленки, состоящей первоначально из десяти смектических слоев.  $n_e^{(0)} = 1.6$ . Обозначения те же, что и на рис. 1 и 2.

величина  $n_0^{(0)}$  обыкновенного показателя преломления для объемной Sm A-фазы считалась равной  $n_0^{(0)} = 1.48$ . Что касается величины  $n_e^{(0)}$  необыкновенного показателя преломления для объемной смектической-А фазы, то при расчете температурной зависимости, изображенной на рис. 3, она выбиралась равной  $n_e^{(0)} = 1.6$ . При этом мы исходили из следующих соображений. Как правило, для ЖК, состоящих из молекул с обыкновенными алкильными хвостами, двулучепреломление  $\Delta n = n_e - n_0$  равно  $\sim 0.2$  [35]. Однако при замещении атомов водорода в алкильных хвостах на атомы фтора величина  $\Delta n$  существенно уменьшается [14]. Поскольку в [14] измерялась отражательная способность СПСАП частично фторированного ЖК H8F(4,2,1)MOPP, а мы сравниваем результаты наших расчетов с результатами этой работы, то и величина  $\Delta n$  считалась примерно в 2 раза меньшей, чем для обычных ЖК. Как и приведенные выше температурные зависимости для  $\Delta P$  и  $L$  (рис. 1 и 2), температурная зависимость отражательной способности пленки, изображенная на рис. 3, состоит из отдельных участков (ступеней), разделенных разрывами, соответствующими послойным уменьшениям толщины СПСАП. Каждая из ступеней описывает температурную зависимость отражательной способности пленки с заданным числом слоев. Видно, что все эти ступени имеют небольшой отрицательный уклон, что полностью согласуется с результатами эксперимента [14].

Наконец, была исследована зависимость поведения отражательной способности СПСАП с заданным числом слоев от величины  $n_e^{(0)}$  необыкновенного показателя преломления для объемной фазы ЖК. На рис. 4 по-

казаны температурные зависимости отражательной способности  $R$  шестислойной пленки, рассчитанные при  $n_e^{(0)} = 1.6, 1.65$  и  $1.7$ . Из рисунка видно, что при первых двух значениях  $n_e^{(0)}$  отражательные способности пленки монотонно убывают с ростом температуры, причем при  $n_e^{(0)} = 1.6$  величина  $R$  уменьшается с ростом  $T^*$  примерно в 2 раза быстрее, чем при  $n_e^{(0)} = 1.65$ , а при  $n_e^{(0)} = 1.7$  отражательная способность пленки практически не меняется при ее нагревании. Объяснение этого результата таково. Из уравнений (12) и (15) следует, что температурная зависимость отражательной способности СПСАП  $R$  при заданном числе ее слоев  $N$  определяется двумя конкурирующими процессами. Первый из них — уменьшение толщины  $L_i$  смектических слоев, вызванное ростом расклинивающего давления  $\Delta P$  и уменьшением упругих модулей  $B_i$  при повышении температуры. Второй из конкурирующих процессов — увеличение локальных показателей преломления  $n_i$ , вызванное, согласно (15), уменьшением локальных параметров  $s_i$  ориентационного порядка в пленке при ее нагревании. Из уравнения (15) также следует, что чем больше разница между показателями  $n_e^{(0)}$  и  $n_0^{(0)}$ , тем сильнее рост локальных показателей преломления  $n_i$ , и наоборот. Следовательно, в случае малого двулучепреломления  $\Delta n$  второй из конкурирующих процессов играет меньшую роль, чем первый, и отражательная способность пленки уменьшается с ростом температуры. Если взять большую величину  $\Delta n$ , то это уменьшение замедляется. Наконец, при достаточно большом значении двулучепреломления для объемной Sm A-фазы рост локальных показателей преломления  $n_i$  может полностью компенсировать уменьшение толщины  $L_i$  смектических слоев пленки, вследствие чего отражательная способность последней не будет меняться при ее нагревании. Этот теоретический результат позволяет полностью объяснить упомяну-



**Рис. 4.** Температурные зависимости отражательной способности  $R$  шестислойной СПСАП при различных значениях необыкновенного показателя преломления  $n_e^{(0)}$  в объемной Sm A-фазе. 1 —  $n_e^{(0)} = 1.6$ , 2 —  $1.65$ , 3 —  $1.7$ .

тую в начале статьи разницу в поведении СПСАП, приготовленных из частично фторированных ЖК H10F5MOPP и H8F(4,2,1)MOPP и ЖК 54COOBC, состоящего из молекул с обычными алкильными хвостами. Как уже указывалось выше, у двух первых мезогенов двулучепреломление должно быть меньше, чем у третьего. Поэтому нагревание их свободно подвешенных пленок приводит к уменьшению отражательной способности последних при неизменном числе смектических слоев. У ЖК 54COOBC двулучепреломление  $\Delta n$  должно быть  $\sim 0.2$ , вследствие чего нагревание его СПСАП не приводит к заметному уменьшению их отражательной способности.

## Список литературы

- [1] P. Pieranski, L. Beliard, J.P. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J.P. Fenerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier, I. Kraus. *Physica* **A194**, 1–4, 364 (1993).
- [2] C. Rosenblatt, R. Pindak, N.A. Clark, R.B. Meyer. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1220 (1979).
- [3] M. Veum, C.C. Huang, C.F. Chou, V. Surendranath. *Phys. Rev. E* **56**, 2, 2298 (1997).
- [4] C. Rosenblatt, N.M. Amer. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 6, 432 (1980).
- [5] S. Heinekamp, R.A. Pelcovits, E. Fontes, E.Y. Chen, R. Pindak, R.B. Meyer. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 12, 1017 (1984).
- [6] D.J. Bishop, W.O. Sprenger, R. Pindak, M.E. Neubert. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 25, 1861 (1982).
- [7] C. Bahr, D. Fliegner. *Phys. Rev.* **A46**, 7657 (1992).
- [8] I. Kraus, P. Pieranski, E. Demikhov, H. Stegemeyer, J. Goodby. *Phys. Rev.* **E48**, 3, 1916 (1993).
- [9] T. Stoebe, P. Mach, C.C. Huang. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 10, 1384 (1994).
- [10] E.I. Demikhov, V.K. Dolganov, K.P. Meletov. *Phys. Rev.* **E52**, 2, R1285 (1995).
- [11] V.K. Dolganov, E.I. Demikhov, R. Fouret, C. Gors. *Phys. Lett.* **A220**, 242 (1996).
- [12] A.J. Jin, M. Veum, T. Stoebe, C.F. Chou, J.T. Ho, S.W. Hui, V. Surendranath, C.C. Huang. *Phys. Rev.* **E53**, 3639 (1996).
- [13] P. Johnson, P. Mach, E.D. Wedell, F. Lintgen, M. Neubert, C.C. Huang. *Phys. Rev.* **E55**, 4, 4386 (1997).
- [14] P. Mach, P. Johnson, E.D. Wedell, F. Lintgen, C.C. Huang. *Europhys. Lett.* **40**, 4, 399 (1997).
- [15] E.A.L. Mol, G.C.L. Wong, J.M. Petit, F. Riuetord, W.H. de Jeu. *Physica* **B248**, 191 (1998).
- [16] R. Geer, C.C. Huang, R. Pindak, J.W. Goodby. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 5, 540 (1989).
- [17] P. Mach, S. Grantz, D.A. Debe, T. Stoebe, C.C. Huang. *J. Phys. II (France)* **5**, 2, 217 (1995).
- [18] J.D. Shindler, E.A.L. Mol, A. Shalaginov, W.H. de Jeu. *Phys. Rev.* **E54**, 1, 536 (1996).
- [19] E.A.L. Mol, G.C.L. Wong, J.M. Petit, F. Riuetord, W.H. de Jeu. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3157 (1997).
- [20] В.К. Долганов, В.М. Жилин, К.П. Мелетов. *ЖЭТФ* **115**, 5, 1833 (1999).
- [21] R. Holyst. *Phys. Rev.* **A44**, 6, 3692 (1991).
- [22] A. Poniewerski, R. Holyst. *Phys. Rev.* **B47**, 15, 9840 (1993).
- [23] A.N. Shalaginov, V.P. Romanov. *Phys. Rev.* **E48**, 2, 1073 (1993).
- [24] L.V. Mirantsev. *Phys. Lett.* **A205**, 412 (1995).
- [25] L.V. Mirantsev. *Liq. Cryst.* **20**, 4, 417 (1996).
- [26] Y. Martinez-Raton, A.M. Somoza, L. Mederos, D.E. Sullivan. *Phys. Rev.* **E55**, 3, 2030 (1997).
- [27] L.V. Mirantsev. *Phys. Rev.* **E55**, 4, 4816 (1997).
- [28] Л.В. Миранцев. *ФТТ* **41**, 10, 1882 (1999).
- [29] L.V. Mirantsev. *Liq. Cryst.* **27**, 4, 491 (2000).
- [30] L.V. Mirantsev. *Phys. Rev.* **E62**, 1, 647 (2000).
- [31] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1973). 719 с.
- [32] С. Чандраскар. *Жидкие кристаллы*. Мир, М. (1980). 344 с.
- [33] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev. *Fluid Interfacial Phenomena / Ed. by C.A. Croxton*. John Wiley (1986). P. 663.
- [34] W.L. McMillan. *Phys. Rev.* **A4**, 3, 1238 (1971).
- [35] Л.М. Блинов. *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*. Наука, М. (1978). 384 с.