

зации преобразуемой волны и волны накачки: она была максимальна при их совпадении и обращалась в нуль, если плоскости поляризации этих волн были ортогональными.

Полученные результаты качественно согласуются с результатами теории, развитой в работе [1]. В этой работе показано, что в случае бигармонической накачки при волновой расстройке  $\delta k = 0$  и условии, когда  $(k_{11} + k_{22})^2 \gg (\delta k)^2$  (здесь  $k_{11}$  и  $k_{22}$  — коэффициенты комбинационного усиления (см. [1])), коэффициент усиления для стоксовых компонент равен сумме коэффициентов усиления, соответствующих каждой волне отдельно. Это приводит к тому, что в случае слабой стоксовой компоненты эффективность ее усиления определяется главным образом интенсивностью сильной волны.

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали высокую эффективность преобразования слабого когерентного излучения в стоксовы

компоненты в условиях бигармонической накачки, что может представить значительный интерес для лазерной спектроскопии.

Работа выполнена в рамках программы «Фундаментальная метрология».

#### Литература

1. Бутылкин В.С., Каплан А.Е., Хронопуло Ю.Г., Якубович Е.И. Резонансные взаимодействия света с веществом. М.: Наука, 1977.
2. Венкин Г.В., Крочик Г.М., Кулюк Л.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1975. 21. С. 235.
3. Венкин Г.В., Крочик Г.М., Кулюк Л.Л. // ЖЭТФ. 1976. 70. С. 1674.
4. Duardo J.A., Johnson F.M., Nugent L.G. // IEEE J. Quant. Electr. 1958. 4. P. 397.

Поступила в редакцию  
26.05.99

УДК 548.0:532.783

## ПАРАМЕТР ПОРЯДКА ГОМЕОТРОПНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Д. Ф. Киселев, Т. М. Глушкова, С. А. Иванов, М. М. Фирсова, А. П. Штыркова

(кафедра общей физики)

Из рефрактометрических данных экстраполяционным методом Халлера определена температурная зависимость параметра порядка ориентированных пленок гребнеобразного ЖК-полимера. Проведен анализ эффектов локального поля на примере низкомолекулярного ЖК параозоксианизола. Показано, что при использовании метода Халлера такие эффекты не играют существенной роли.

В последние годы гребнеобразные жидкокристаллические (ЖК) полимеры с боковыми мезогенными группами вызывают все возрастающий интерес исследователей в связи с перспективами использования этих материалов в средствах записи, хранения и обработки оптической информации и поляризационной голографии [1–4].

Типичным представителем таких материалов является акриловый сополимер, содержащий цианбифенильные мезогенные группы с фрагментами азокрасителя [5], структурная формула которого приведена на рис. 1.

При фотофизических процессах в фотохромных фрагментах за счет внешнего оптического возбуждения происходит *транс-цис*-изомеризация, следствием чего является изменение формы фотохромных фрагментов и в общем случае изменение супрамолекулярной исходной структуры полимера. При этом следует отметить, что характер структурных изменений в

существенной мере определяется общей степенью порядка исходной полимерной матрицы, длиной спейсеров и кинетической гибкостью макромолекулы [4].

В работе [6] для указанного полимера были определены параметры оптической индикатрисы и их дисперсия. Целью настоящей работы является определение другой фундаментальной его характеристики — параметра ориентационного порядка  $S$  [7, 8]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\gamma}, \quad (1)$$

где  $\theta$  — угол, образованный длинной осью молекулы и направлением, которое она занимала бы при полной упорядоченности всех молекул, т. е. направлением оптической оси образца;  $\Delta\gamma$  и  $\Delta\alpha$  — соответственно анизотропия поляризуемости молекулы в ее собственной системе координат и усредненная по ансамблю молекул в системе координат образца.

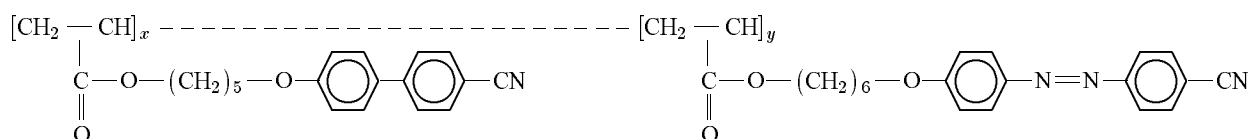


Рис. 1. Структурная формула ЖК-полимера

Существует много экспериментальных методов определения  $S$ : из малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, из оптического дихроизма собственных полос поглощения в УФ- и ИК-областях, из спектров ЯМР, ПМР-спектроскопии и др. [1–4]. Использование этих методов позволяет получить информацию об упорядоченности мезогенных групп, их частей и средней конформации основной полимерной цепи.

В нашей работе использовался хорошо известный [8–13] рефрактометрический метод, в котором температурная зависимость  $S(T)$  определяется из температурной зависимости показателей преломления. По своему характеру этот метод является интегральным, дающим информацию об упорядоченности всей полимерной матрицы и существенно дополняющим данные, полученные другими методами.

Особенностью исследуемых нами полимерных пленок является их гомеотропная ориентация. Ориентирующим фактором в данном случае служит внешнее электрическое поле, создаваемое между токопроводящими покрытиями стенок ячейки. Процесс ориентации полимера подробно описан в работе [6]. Отметим, что в ходе экспериментов мы встретились с определенными трудностями. Так, при нагреве ячейки (как в присутствии поля, так и без него) начиная от комнатной температуры, когда полимер находился в твердокристаллической фазе, в большинстве циклов измерений вблизи  $T \cong 353$  К образец терял прозрачность и оставался в таком состоянии до температуры перехода в изотропную фазу  $T_c \cong 390$  К. Причина этого явления изучается. Однако в ряде случаев ориентированный образец при нагревании даже без поля оставался прозрачным вплоть до  $T_c$ . Результаты, полученные именно в этих циклах, и использовались в настоящей работе. Для таких пленок интерференционным методом оптического клина [6] удается измерить только показатель преломления обыкновенной волны  $n_o$ . Первоначально изучался чистый полимер без добавок азокрасителя. Температурная зависимость  $n_o(T)$  определялась в интервале от  $T \cong 293$  К до точки просветления  $T_c = 390$  К; далее, в изотропной фазе до температуры  $T \cong 430$  К, измерялся показатель преломления  $n_{is}$ . Экстраполируя полученную линейную зависимость  $n_{is}(T)$  в область существования нематической фазы и отождествляя ее с температурной зависимостью среднего показателя преломления  $\langle n \rangle = \sqrt{(n_e^2 + 2n_o^2)}/3$  [8, 14], мы смогли определить и температурную зависимость показателя преломления необыкновенной волны  $n_e(T)$ . Полученные зависимости для  $\lambda = 546$  нм представлены на рис. 2.

Следует отметить, что рассчитанные разными методами из рефрактометрических данных значения параметра порядка  $S$  могут заметно отличаться как друг от друга, так и от результатов, полученных другими экспериментальными методами, например методами ЯМР [15], диамагнитных измерений [9], оптического дихроизма [16, 17]. Эти проблемы стали предметом широкой дискуссии в литературе [9–20], и обычно они связываются с вопросом выбора модели

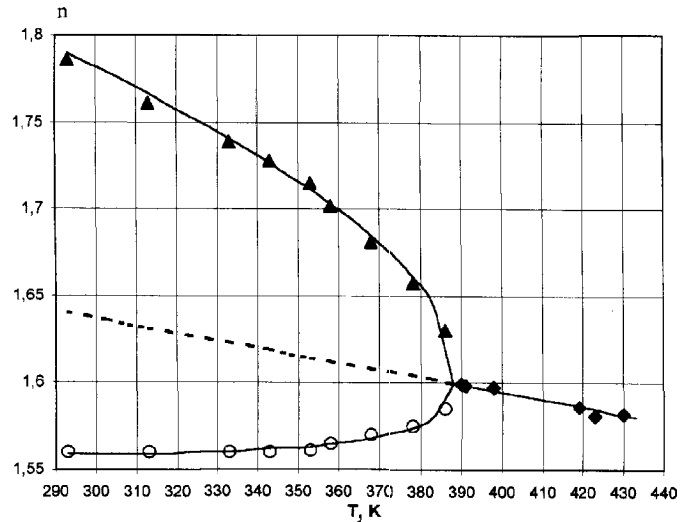


Рис. 2. Температурная зависимость показателей преломления гребнеобразного ЖК-полимера для  $\lambda = 546$  нм: ▲ —  $n_e$ , ○ —  $n_o$ , ◆ —  $n_{is}$

действующего на молекулу ЖК локального электрического поля (ЛП) при расчете ее поляризуемости.

Проблема ЛП в ЖК рассматривалась в [18, 19] и наиболее полно в обзоре [20]. Так, в [18] методом неприводимых декартовых тензоров были получены уравнения, связывающие между собой оптические и структурные свойства нематических ЖК. Используя результаты работ [18, 20], выражение для анизотропии поляризуемости  $\Delta\alpha$  можно представить в виде

$$\Delta\alpha = \frac{M}{4\pi N_A \rho} \frac{1}{f + \delta f} (n_e^2 - n_o^2) - 3(\langle n \rangle^2 - 1)(\delta f / f) = \frac{R}{\rho} H(T), \quad (2)$$

где  $M$  — молекулярный вес,  $N_A$  — число Авогадро,  $R = M/(4\pi N_A)$ ,  $\rho$  — плотность,  $H(T)$  — температурнозависимая часть  $\Delta\alpha$ ,  $f$  — среднее значение тензора ЛП,  $\delta f$  — его анизотропия,  $f$  и  $\delta f$  определены в [18] следующим образом:

$$f = \frac{\langle n \rangle^2 + 2}{3} + \frac{2(n_e^2 - n_o^2)}{3} \tau; \quad (3)$$

$$\delta f = \frac{(n_e^2 - n_o^2)(1 + 3\tau)}{9} + (\langle n \rangle^2 - 1)\tau,$$

где  $\tau$  — параметр, характеризующий структурную анизотропию ЖК. Он выражается через соответствующие компоненты тензора Лоренца и может быть определен рентгеноструктурным методом. В дальнейшем будем называть (3) моделью ЛП Аверьянова–Шабанова (АШ).

В связи с трудностями определения  $\tau$  на практике для вычисления  $\Delta\alpha$  вместо (3) применяют приближенные модели ЛП: модель Вукса–Чандрасекхара–Мадхусудана (ВЧМ) [8, 12, 18], в которой  $\delta f$  и  $\tau$  принимаются равными нулю; модель Заупе–Майера–Нойгебауэра (ЗМН) [9, 18]; модель СКАП [18] — вид модели АШ для структур с компенсированной

анизотропией поля, в ней  $\delta f = 0$ , а  $\tau$  рассчитывается из второго уравнения (3) при условии  $\delta f = 0$ .

Для расчетов  $\Delta\alpha$  необходима также информация о температурной зависимости  $\rho$ . Экспериментальное определение плотности полимеров связано с большими трудностями, поэтому для получения данных по  $\rho$  можно воспользоваться хорошо известным [8, 18] эмпирическим соотношением

$$\frac{1}{\rho} \frac{\langle n \rangle^2 - 1}{\langle n \rangle^2 + 2} = C, \quad (4)$$

которое выполняется во всей области температур ЖК- и изотропной фаз с достаточно высокой точностью. Исходя из (4) и вводя обозначения  $R^* = RC$  и  $H^*(T) = H(T)(\langle n \rangle^2 + 2)/(\langle n \rangle^2 - 1)$ , можно переписать (2) в виде

$$\Delta\alpha = R^* H^*(T). \quad (5)$$

Для определения анизотропии поляризуемости самой молекулы  $\delta\gamma$  целесообразно использовать процедуру экстраполяции, предложенную Халлером [21], где  $\Delta\alpha$  рассматривается как предел, к которому стремится  $\Delta\alpha$  при  $T \rightarrow 0$ . В силу того что в нематической фазе ЖК изменение  $S$  с температурой хорошо аппроксимируется степенной функцией, температурную зависимость параметра порядка (1) с учетом (5) можно выразить следующим образом:

$$S(T) = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\gamma} = \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)^\beta = \frac{H^*(T)}{H^*(0)}, \quad (6)$$

где  $H^*(0) = H^*(T)$  при  $T \rightarrow 0$ , а  $\beta$  и  $T^*$  — подгонные параметры, причем  $T^* \geq T_c$ .

Рассмотрим еще одну возможность определения  $S(T)$  (см. [22]) из величины двойного лучепреломления (назовем ее моделью ДЛ). Следуя, например, [8], выражение для анизотропии поляризуемости  $\Delta\alpha$  можно записать в виде

$$\Delta\alpha(T) = A \frac{1}{\rho} \Delta n(T) \left[ \frac{n_e + n_o}{\langle n \rangle^2 + 2} \right]_T, \quad (7)$$

где  $A = \text{const}$ . Как показывают вычисления для ряда жидких кристаллов, например для параазоксианизола (ПАА), выражение в квадратных скобках является неким «эмпирическим инвариантом», практически не меняющим своего значения в широком интервале температур — от комнатной до  $T_c$ . Учитывая этот факт, для оценки  $S$  можно использовать формулу

$$S(T) = \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\Delta n(T)}{\Delta n_{\max}}, \quad (8)$$

где  $\Delta n_{\max}$  — анизотропия показателя преломления при  $T = 0$ . Выражение (8) отличается от подобного в [22] множителем  $\rho_0/\rho$ , величина которого определяется на основе соотношения (4).

Для подтверждения правильности рассмотренных методов определения  $S(T)$  были проведены соответ-

ствующие вычисления для низкомолекулярного жидкого кристалла (ПАА), рефрактометрические данные и значения плотности которого известны [23, 24]. Расчеты проводились с использованием всех упомянутых выше моделей ЛП. Результаты представлены на рис. 3. Здесь же приведены данные о температурной зависимости  $S(T)$ , полученные диамагнитным [9] и ЯМР [15] методами. Отметим, что значения  $S$ , вычисленные с использованием моделей локального поля ВЧМ, ЗМН, СКАП и модели ДЛ, совпали между собой с точностью  $\sim 1\%$  и на рис. 3 представлены одной кривой, практически совпадающей и с данными [15]; модель же АШ дает величины  $S$ , лежащие ближе к данным [9]. Но при этом величины  $S$  для каждого значения  $(T - T_c)$  достаточно близки (отличие составляет не более 5%).

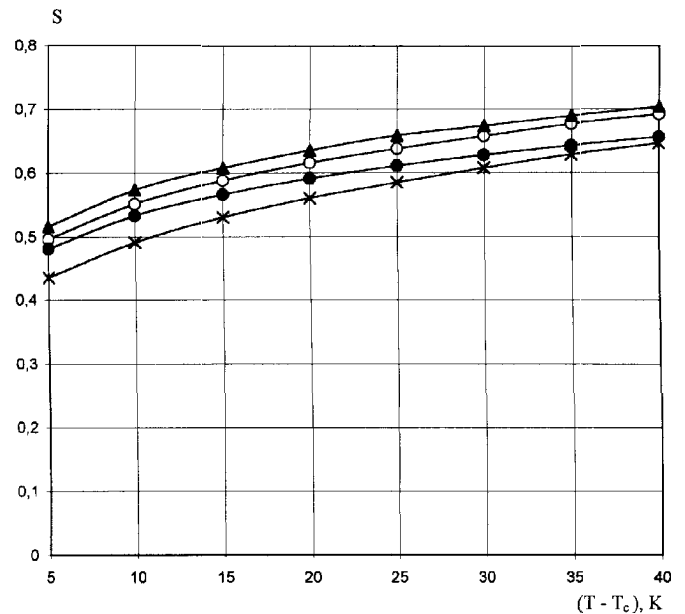


Рис. 3. Температурная зависимость параметра порядка  $S$  для ПАА:  $\circ$  — расчет по моделям ВЧМ, ЗМН, СКАП и ДЛ,  $\blacktriangle$  — данные метода ЯМР [15],  $\times$  — расчет по модели АШ,  $\bullet$  — диамагнитные данные [9]

Анализ приведенных результатов для ПАА позволяет сделать вывод о том, что рассмотренная процедура определения  $S(T)$  (ее иногда называют методом относительных измерений) практически исключает зависимость конечного результата от выбранной модели ЛП, так как в этом случае и  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\gamma$  вычисляются при использовании одной и той же модели. Естественно, тип модели действующего поля определяет сами расчетные значения  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\gamma$ , но на их отношение практически не влияет, что позволяет выбрать ту модель ЛП, которая требует наименьшего количества априорных сведений о ЖК. Критерием же адекватности той или иной модели ЛП в каждом конкретном случае может служить близость значений  $\Delta\gamma$ , определенных по (6), к ее значению, полученному независимым способом.

Для исследуемого полимера рассмотренная выше процедура позволила нам определить значения и вид зависимости  $S(T)$ . Вычисления проводились при использовании моделей ВЧМ, ЗМН, СКАП и ДЛ для  $\lambda = 633$  и  $546$  нм. Результаты, полученные

при использовании всех упомянутых выше моделей ЛП, совпали между собой в пределах 1% и поэтому представлены на рис. 4 одной кривой.

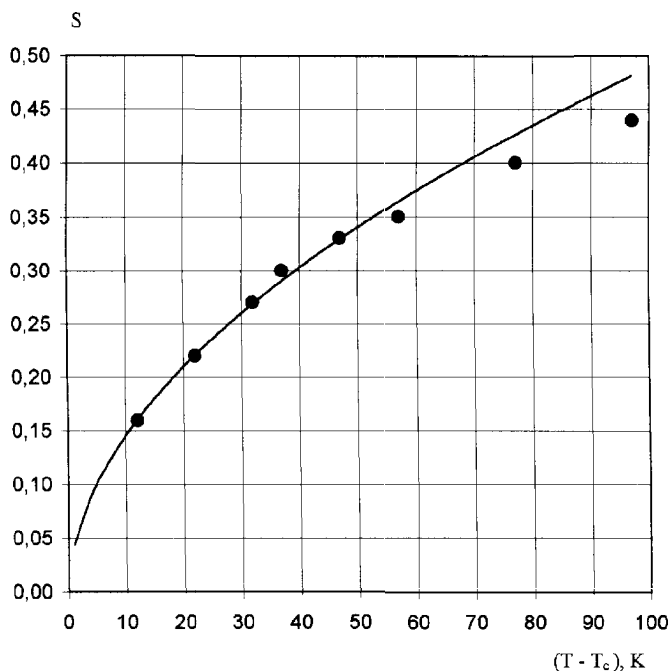


Рис. 4. Температурная зависимость параметра порядка  $S(\Delta T)$  для гребнеобразного ЖК-полимера

Анализ полученных результатов показывает, что в области существования нематической фазы (от  $T_c$  до  $T_g \approx 343 \div 353$  К) удается найти самосогласованную аппроксимирующую функцию (6)  $S(T) = (\Delta T/390)^{0,5}$  для всех точек этой области. Однако, если распространить эту функцию на точки, лежащие ниже  $T_g$ , самосогласованность нарушается, что приводит к ошибкам, превышающим 5%. Это свидетельствует о том, что в области ниже  $T_g$  процесс упорядочения отличен от процесса упорядочения в нематической области.

Полученные для исследуемого жидкокристаллического полимера значения параметра порядка  $S$ , как и следовало ожидать, меньше, чем для низкомолекулярного жидкого кристалла ПАА при всех значениях  $(T - T_c)$ , но больше значений  $S$ , полученных в работе [4] для полимера с похожей структурой, но в планарной ориентации. Так, при комнатной температуре для полимера, исследованного в [4],  $S = 0,4$ , в то время как для нашего гомеотропно ориентированного полимера  $S = 0,48$ .

В заключение авторы выражают благодарность В. Л. Шибасеву и С. Г. Костромину за предоставленные полимерные материалы.

## Литература

1. Шибасев В.П., Беляев С.В. // Высокомогл. соед. 1990. **A32**, № 12. С. 2260.
2. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. V.P. Shibaev. Berlin: Springer-Verlag, 1996. Ch. 2.
3. Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / Ред. К. Макардл. М.: Мир, 1992 (Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. C.B. McArdle. N.Y., 1989).
4. Шибасев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. // Высокомогл. соед. 1997. **A39**, № 1. С. 43.
5. Шибасев В.П., Яковлев И.П., Костромин С.Г. и др. // Высокомогл. соед. 1990. **A32**, № 7. С. 1552.
6. Глушкова Т.М., Иванов С.А., Киселев Д.Ф. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 3. С. 33 (Moscow University Phys. Bull. 1995. No. 3. P. 31).
7. Zwetkoff V.N. // Acta Physicochim. URSS. 1942. **16**. P. 132.
8. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.
9. Saure A., Maier W. // Z. Naturforsch. 1961. **A16**. P. 816.
10. Chandrasekhar S., Madhusudana N.V. // J. de Physique. 1969. **30**, Colloque C4. P. C4-24.
11. Subramhanyan H.S., Krishnamurti D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. **22**. P. 239.
12. Madhusudana N.V., Shashidhar R., Chandrasekhar S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971. **13**. P. 61.
13. Horn R.G. // J. de Physique. 1978. **39**. P. 105.
14. Vaz N.A., Smith G.W., Montgomery G.P., Jr. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. **198**. P. 35.
15. Lippman H. // Ann. der Physik. 1958. **2**, No. 7. P. 287.
16. Блинов Л.М., Кизель В.А., Румянцев В.Г., Титов В.В. // Кристаллография. 1975. **20**, № 6. С. 1245.
17. Блинов Л.М., Кизель В.А., Румянцев В.Г., Титов В.В. // J. de Physique. 1975. **36**, Colloque C-1. P. C1-36.
18. Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф. // Кристаллография. 1978. **23**, № 2. С. 320.
19. Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф. // Кристаллография. 1978. **23**, № 6. С. 1232.
20. Аверьянов Е.М., Осипов М.А. // УФН. 1990. **160**, № 5. С. 89.
21. Haller I. // Prog. Solid State Chem. 1975. **10**. P. 103.
22. Herba H., Zywuchi B., Czechowski G. et al. // Acta Phys. Polon. 1995. **A87**, No. 6. P. 985.
23. Chatelain H., Germain M. // C.R. Acad. Sci., Paris. 1964. **259**, No. 7. P. 127.
24. Brunet-Germain M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1970. **11**. P. 289.

Поступила в редакцию  
02.07.99