

# АНИЗОТРОПИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В КВАЗИДВУМЕРНЫХ ОБЪЕКТАХ «МЯГКОЙ МАТЕРИИ»

Е. М. Аверьянов\*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 13 мая 2009 г.

С использованием данных о дисперсии показателей преломления в видимой области получены экспериментальные значения компонент  $L_j$  тензора Лоренца для одноосных квазидвумерных объектов «мягкой материи» на подложках (бислойной липидной мембраны, мультислойных лэнгмюровских пленок, смектиков А и гексатических смектиков В, субмикронных пленок дискотиков  $Col_{hd}$ , микронных анизотропных пленок жидкокристаллического гребнеобразного полимера и макромолекулярного полимера, субмикронной пленки сопряженного проводящего полимера), а также для свободно подвешенных субмикронных пленок смектика А и одноосно-растянутых микронных пленок сопряженного проводящего полимера. Выяснена зависимость компонент  $L_j$  от типа (осевой или плоскостной) ориентации одноосных молекул (структурных единиц пленки) относительно оптической оси пленки, от толщины пленки и типа подложки, химической структуры молекул и их дальнего ориентационного порядка. При фазовом переходе смектик А – гексатик В и двумерной кристаллизации смектического слоя обнаружено изменение  $L_j$  в результате изменения ориентационной упорядоченности молекул за счет связи параметров ориентационного и гексатического порядков. Для всех отмеченных объектов установлен эффект изотропизации тензоров Лоренца  $L$  и локального поля  $f$  при одновременном снижении двулучепреломления образца и анизотропии молекулярной поляризуемости за счет изменения электронной структуры молекул. При этом поправка на анизотропию тензора  $f$  к параметру ориентационного порядка или анизотропии молекулярной поляризуемости возрастает. Дано сравнение известных модельных подходов к расчету компонент  $L_j$  для рассмотренных объектов с полученными экспериментальными данными.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Основой функционирования живых систем и элементной базой молекулярной электроники и оптоэлектроники являются анизотропные молекулярные пленки от нанометровых до микронных толщин. Это биомембраны [1, 2], лэнгмюровские пленки [3, 4], смектики А с жидкостным расположением молекул в слое, гексатические смектики В (гексатики) с кристаллическим ближним порядком молекул и квазидальним ориентационным порядком межмолекулярных связей в слое, дискотики  $Col_{h(o,d)}$  с молекулярными колонками, образующими двумерную гексагональную решетку [5], анизотропные пленки гребнеобразных жидкокристаллических полимеров [6, 7], а также обычных макромолекулярных полимеров [8–10] и сопряженных проводящих полимеров [11–13].

В исследованиях структуры и молекулярных свойств данных объектов особенно эффективны методы линейной [1–4, 6–14], нелинейной оптики [15, 16] и спектроскопии [3, 17–21]. Интерпретация оптических свойств этих одноосных сред основана на связи измеряемых компонент линейной  $\chi_j(\omega) = N f_j(\omega) \gamma_j(\omega)$  и нелинейных

$$\chi_{i\dots l}(\omega_i, \dots, \omega_l) = N f_i(\omega_i) \dots f_l(\omega_l) \gamma_{i\dots l}(\omega_i, \dots, \omega_l)$$

оптических восприимчивостей с усредненными по ансамблю компонентами молекулярной поляризуемости  $\gamma_j$  и гиперполяризуемостей  $\gamma_{i\dots l}$ . Здесь  $N$  — число молекул в единице объема. Компоненты  $f_j = 1 + L_j(\epsilon_j - 1)$  тензора локального поля для световых волн, поляризованных вдоль ( $j = ||$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) оптической оси пленки  $\mathbf{n}$ , связывают амплитуду  $E_j^{loc}(\omega) = f_j(\omega) E_j(\omega)$  локального поля световой волны, действующего на молекулу, с амплитудой  $E_j(\omega)$  макроскопического поля световой волны в среде.  $\epsilon_j = n_j^2$ ,  $n_j$  — показатели

\*E-mail: aver@iph.krasn.ru

преломления пленки,  $L_j$  — компоненты тензора Лоренца. С ростом порядка нелинейности компонент  $\chi_{i...l}$  возрастает роль поправок на локальное поле, учета дисперсии компонент  $f_j(\omega)$  и анизотропии  $\Delta f(\omega) = f_{\parallel} - f_{\perp}$ . Это требует информации об экспериментальных значениях  $L_j$ , что является одной из ключевых проблем изучения данных объектов.

Напряженность  $E_{\parallel}^{loc}$  локального постоянного или низкочастотного переменного электрического поля в лэнгмюровских пленках [17, 19] и биомембранах [18] с гомеотропной (перпендикулярно плоскости пленки) ориентацией молекул можно определить методами штарк-спектроскопии на спектральных зондах: примесных молекул красителя [17, 18] или монослое молекул красителя в мультислойной пленке [19]. Однако для интерпретации результатов оптических и нелинейно-оптических измерений знания величин  $E_{\parallel}^{loc}$ ,  $E_j^{loc}(\omega)$  не требуется.

Расчету компонент  $L_j$  и/или  $E_j^{loc}$  в мембранах, лэнгмюровских пленках, жидких кристаллах (ЖК) и полимерах посвящено большое число работ, выполненных в различных приближениях. Отметим те из них, в которых использовались наиболее характерные приближения и проводилось сравнение с результатами экспериментов. Для липидных мембран [1, 22, 23] и лэнгмюровских пленок [16, 24] значения  $L_j$  и/или  $E_j^{loc}$  рассчитывались в рамках континуальных [1, 2] и решеточных моделей среды с молекулами в виде точечных диполей ( $L_j^{(pd)}$ ) [1, 16] или набора точно-поляризуемых субфрагментов ( $L_j^{(sps)}$ ) [22–24]. Анализ [1] показал неприменимость значений  $L_j^{(pd)}$  и  $L_j^{(sps)}$  для интерпретации показателей преломления мембран, моделируемых тетрагональной решеткой гидрокарбонных цепей [22]. Так, при выборе молекулы жирной кислоты в качестве точно-поляризуемого диполя с отношением осей  $a_{\parallel}/a_{\perp} \geq 6$  элементарной ячейки, отвечающей молекуле, завышенная величина  $L_{\perp}^{(pd)}$  приводит к соотношению  $\varepsilon_{\perp} < 0$  [1]. При выборе группы  $C_2H_4$  в качестве анизотропного точно-поляризуемого субфрагмента цепи [22] с отношением осей  $a_{\parallel}/a_{\perp} \approx 0.5$  элементарной ячейки, отвечающей субфрагменту, завышенная величина  $L_{\parallel}^{(sps)}$  дает  $\varepsilon_{\parallel} < 0$  [1]. Комбинация решеточной и континуальной моделей среды в работе [22] для учета соответственно ближнего и дальнего диполь-дипольных взаимодействий между субфрагментами  $C_2H_4$  гидрокарбонных молекул в монослойной мембране при расчете величин  $E_j^{loc}$  и  $n_j$  дала отрицательное значение  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  при положительном экспериментальном [1]. Модифици-

рованная комбинация решеточной и континуальной моделей для гексагональной упаковки гидрокарбонных цепей с группой  $CH_2$  в качестве анизотропного точно-поляризуемого субфрагмента цепи использовалась в работе [23] при расчете компонент  $L_j^{(sps)}$  и  $n_j$  для монослойных мембран. Рассчитанные величины  $L_j^{(sps)}$  [23] также дают значение  $\Delta n < 0$  при экспериментальном  $\Delta n > 0$  [1] и положительной анизотропии поляризуемости  $\Delta\alpha(CH_2) = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ .

В работе [1] для липидных монослойных мембран компоненты  $L_j$  ( $Sp L = 1$ ) рассчитывались в рамках модели цилиндрической полости Лоренца по формуле

$$L_{\perp} = \frac{l}{2(l^2 + D^2)^{1/2}}. \quad (1)$$

Здесь  $l$  и  $D$  — длина и диаметр цилиндра, вмещающего молекулу, с осью, перпендикулярной поверхности слоя. Полученное при этом согласие рассчитанных и экспериментальных значений  $n_j$  объясняется выбором дискуссионных величин  $\bar{\alpha}(CH_2) = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$  и  $\Delta\alpha(CH_2)$  [25], выходящих за пределы их известных значений по данным измерений независимыми оптическими и спектральными методами [26]. Формула (1) использовалась в работе [2] для бислойных мембран с несовершенным ориентационным порядком молекул, причем вместо  $l$  и  $D$  брались проекция молекулы  $l'$  на нормаль к поверхности мембраны и  $D' = (4a/\pi)^{1/2}$ , где  $a$  — площадь поверхности мембраны, приходящаяся на молекулу. Обсуждение результатов работ [1, 2, 23] будет дано ниже.

В расчетах величин  $L_j^{(sps)}$  и  $n_j$  [24] для модельных моно- и мультислойных лэнгмюровских пленок с плотной гексагональной упаковкой молекул в слое молекула моделировалась линейной цепочкой из  $s$  изотропных точно-поляризуемых «бусинок» диаметра  $D$ . Для монослоя с гомеотропной ориентацией молекул с ростом  $s$  значение  $L_{\parallel}^{(sps)}$  быстро приближается к нулю, а при  $s \geq 7$  становится отрицательным и изменяется слабо. При  $s = 5$  величины  $L_j^{(sps)}$  [24] совпадают с рассчитанными по формуле (1) при  $l = sD$ . При  $s \geq 5$  с ростом числа слоев в пленке величины  $L_j^{(sps)}$  быстро приближаются к предельным значениям  $L_{\parallel}^{(sps)} = 0$ ,  $L_{\perp}^{(sps)} = 0.5$ . При расчете значений  $n_j$  для монослойной пленки при  $s = 5$  в работе [24] брались компоненты  $\gamma_{\parallel} = s\alpha$  и  $\gamma_{\perp} = \alpha$  с нереальным значением  $\alpha$ , отвечающим малой величине  $n_i = 1.22$  для пленки в изотропной фазе. В результате величины  $n_{\parallel} = 1.421$  и  $n_{\perp} = 1.105$  [24] оказались нереально маленькими, а  $\Delta n$  — много-

кратно завышенной в сравнении с экспериментальной [1, 3, 4].

В схеме расчета компонент  $L_j$  для смектиков А и В, предложенной в работе [27], используется некорректное выражение [28, 29] для средней молекулярной поляризуемости  $\bar{\gamma}$ , которое ведет к соотношению  $\Delta f > 0$  [30] и противоречит результатам эксперимента [31].

Расчет компонент  $L_j$  для анизотропных аморфных и кристаллических полимеров проводился в рамках континуальных [32–34] и решеточных моделей среды [26, 35]. В качестве континуальных моделей использовались модели сферической ( $L_j = 1/3$  [32]), цилиндрической (формула (1) [33]) и эллипсоидальной [34] полостей Лоренца для «поляризуемого сегмента» полимерной цепи, выбор которого неоднозначен. Последнее обуславливает неопределенность анизотропии полости, отвечающей «поляризуемому сегменту», и значений  $L_j$  [33, 34]. Микроскопический расчет величин  $L_j$  выполнялся в рамках решеточных моделей, в которых полимерная молекула моделировалась цепью анизотропно-поляризуемых сегментов [26] либо однородно-поляризуемым стержнем [35]. Из-за неоднозначности выбора этих сегментов для ряда полимеров с  $\Delta n > 0$  рассчитанные компоненты  $L_j$  привели к отрицательным значениям анизотропии поляризуемости сегмента  $\Delta\alpha$  [26, 34] в противоречие с положительными значениями  $\Delta\alpha$  по данным независимых оптических измерений [26]. Несостоятельность методов расчета компонент  $L_j$  для анизотропных полимерных пленок и отсутствие экспериментальных значений этих величин обусловило широкое использование модели сферической полости Лоренца [10, 32, 36, 37] для количественной интерпретации результатов оптических и спектральных измерений.

В теории электронных и оптических свойств сопряженных проводящих полимеров [38, 39] используется модель (1) с предельными значениями  $L_{\parallel} = 0$ ,  $L_{\perp} = 0.5$ . И хотя необходимость учета реальной анизотропии тензоров  $L$ ,  $f$  для интерпретации оптических и спектральных свойств сопряженных полимеров весьма актуальна [13], информация об экспериментальных значениях  $L_j$  и  $f_j$  для этих объектов отсутствует.

В настоящей работе предлагается метод экспериментального определения компонент  $L_j$  для одноосных молекулярных пленок с использованием дисперсии показателей преломления  $n_j(\lambda)$  в видимой области. Ранее этот подход был развит для оптически-положительных каламитных ЖК, состоя-

щих из стержнеобразных молекул, проверен и подтвержден для нематических ЖК различных химических классов [40] с известными значениями  $L_j$  из независимых спектральных измерений [41] и реализован для холестерических ЖК [42]. В данной работе предлагаемый метод обобщен на оптически-отрицательные среды (включающие дискотические ЖК с молекулами дискообразной формы) и одноосные полимерные пленки, которые в зависимости от способа приготовления могут быть оптически-положительными или отрицательными. Суть предлагаемого метода для низкомолекулярных и полимерных оптически-положительных и отрицательных сред изложена в разд. 2. Раздел 3 включает исследование квазидвумерных объектов разного типа, каждому из которых посвящен отдельный подраздел. Раздел 4 содержит обсуждение установленных общих закономерностей, присущих всем исследованным объектам. В Заключении суммированы основные результаты работы и выводы.

## 2. ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ $n_j(\lambda)$ И КОМПОНЕНТЫ $L_j$

Обсудим влияние подложки на эффективную размерность исследуемых объектов и определяемые значения  $L_j$ . «Мягкость» этих объектов обусловлена слабостью анизотропных межмолекулярных взаимодействий, ответственных за ориентационный порядок молекул и оптическую анизотропию среды [5]. То, какие толщины  $h$  пленки отвечают ее квазидвумерному характеру, определяется исследуемой характеристикой пленки [43]. Здесь для определения  $L_j$  используются значения  $n_j(\lambda)$ , которые зависят от ориентационного порядка молекул и изменяются вместе с ним при взаимодействии пленки с подложкой. В данном случае анизотропную молекулярную пленку на подложке можно отнести к квазидвумерной системе при  $h < h_0$ , где  $h_0$  — граница существенного влияния подложки на ориентационный порядок молекул относительно оптической оси  $\mathbf{n}$  пленки и на ориентацию  $\mathbf{n}$  в пленке [43]. Величина  $h_0$  зависит от природы и структуры пленки, ориентации  $\mathbf{n}$  на границе с подложкой, топологии поверхности подложки, природы сил взаимодействия с подложкой и других факторов [43]. Специфика анизотропных объектов «мягкой материи» состоит в том, что для них величина  $h_0$  на несколько порядков больше толщины молекулы  $h_m \approx 5 \cdot 10^{-4}$  мкм [43, 44]. Для термотропных нематиков и холестериков  $h_0 \approx 0.5$ –1 мкм [43],

для смектиков А и В (биомембран, лэнгмюровских пленок) с гомеотропной ориентацией молекул  $h_0 \gg 1$  мкм [5, 43], для анизотропных полимерных пленок  $h_0 \approx 10\text{--}20$  мкм [10]. Исследуемые здесь пленки различной природы (особенно слоистые системы — биомембраны, лэнгмюровские пленки и смектики) удовлетворяют условию  $h \ll h_0$  и являются квазидвумерными. При высокой чувствительности значений  $n_j(\lambda)$  для таких пленок к смене подложки [4, 43] определение  $L_j$  по экспериментальным зависимостям  $n_j(\lambda)$  позволяет выяснить влияние подложки на значение  $L_j$ .

Другой аспект квазидвумерности касается смектиков В (гексатиков). В них дальний ориентационный порядок длинных осей молекул относительно нормали  $\mathbf{n}$  к смектическому слою сочетается с квазидальним ориентационным (гексатическим) порядком межмолекулярных связей в слое. Фазовый переход смектик А—смектик В (SmA—SmB) сопровождается изменением значений  $n_j$  и зависимостей  $n_j(\lambda)$  [45]. Это дает возможность выяснить изменение компонент  $\delta L_j$ , вызванное гексатическим упорядочением молекул в слое при переходе SmA—SmB, и установить связь  $\delta L_j$  с изменением ориентационного порядка молекул при этом переходе [5].

Для дискотических ЖК размерные эффекты подробно обсуждались в работах [44, 46]. Для исследуемых здесь квазидвумерных пленок дискотиков Col<sub>hd</sub> [14] с ориентацией колонок параллельно подложке и  $h \ll h_0$  наличие подложки подавляет флуктуации синхронного изгиба колонок [5, 44, 46], влияющих на измеряемые значения  $n_j$ . Это минимизирует влияние флуктуационных эффектов на определяемые значения  $L_j$ .

Поперечные колебания свободно подвешенной смектической пленки не позволяют отнести ее к истинной двумерной системе даже при толщине порядка одного-двух монослоев [47]. Эти колебания с аномально слабым затуханием обуславливают сильные флуктуационные эффекты в динамике пленки [47]. Для рассматриваемых здесь мультислойных пленок смектика А реализуется ситуация, промежуточная между мономолекулярной пленкой [47] и объемным образцом [5], так что должны присутствовать и флуктуационные эффекты [47], и волнообразная (undulation) мода поперечного изгиба смектических слоев пленки при сохранении межслоевого периода [5]. Обе причины влияют на измеряемые значения показателей преломления  $n_j$ , поскольку вызывают среднеквадратичное отклонение  $\langle \sin^2 \delta \rangle_{\mathbf{n}}$  локальной нормали  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  к пленке от средней  $\mathbf{n}_0$  (оптической оси). Для эмпирического отнесения смекти-

ческой пленки к квазидвумерному объекту можно оценить значение  $h_0$  по зависимости  $n_j(h)$  [48].

Перейдем к методу определения компонент  $L_j$  по зависимостям  $n_j(\lambda)$ . Рассмотрим одноосную молекулярную пленку, у которой оптическая ось  $\mathbf{n}$  (директор) параллельна плоскости пленки (планарная ориентация) или перпендикулярна ей (гомеотропная ориентация). Предположим, что пленка состоит из одноосных структурных единиц с осью аксиальной симметрии  $\mathbf{l}$ . Тензор поляризуемости  $\gamma$  структурной единицы определяется средним значением  $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$  и анизотропией  $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$ , где  $\gamma_{l,t}$  — продольная и поперечная компоненты  $\gamma$ . Степень ориентационной упорядоченности структурных единиц относительно оси  $\mathbf{n}$  характеризуется параметром порядка  $S = \langle 3 \cos^2 \theta_{\mathbf{ln}} - 1 \rangle / 2$  [5], где  $\theta_{\mathbf{ln}}$  — угол между осями  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{n}$ , скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по ансамблю. Знак  $S$  определяет тип ориентации структурных единиц: осевую ( $0 < S \leq 1$ ) или плоскостную ( $-0.5 \leq S < 0$ ). Процедура определения компонент  $L_j$  зависит от оптического знака пленки (знака  $\Delta n$ ), который совпадает со знаком параметра  $q = \Delta\gamma S / 3\bar{\gamma}$  [30] и определяется типом ориентации структурных единиц и анизотропией  $\Delta\gamma$ . Для свободно подвешенных пленок смектика А в параметр  $q$  вместо  $S$  входит произведение  $S(1 - 3\langle \sin^2 \delta \rangle_{\mathbf{n}}/2)$  [31].

Среди исследуемых объектов к оптически-положительным средам с  $\Delta n$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $S > 0$  и осевой ориентацией структурных единиц относятся биомембраны [1, 2], лэнгмюровские пленки [3, 4], смектики А и В [45], свободно подвешенные пленки смектиков А [48], ориентированные в электрическом поле гребнеобразные нематические ЖК-полимеры со стержнеобразными боковыми фрагментами [6], одноосные пленки сопряженных полимеров на ориентирующих подложках [11], одноосно-растянутые пленки обычных и сопряженных полимеров [12, 13, 21].

Обсуждаемые ниже оптически-отрицательные среды с  $\Delta n$ ,  $q < 0$  включают объекты с осевой (дискотики Col<sub>h(o,d)</sub>) и плоскостной ориентациями структурных единиц. Плоскостную ориентацию имеют пленки обычных [8–10] и сопряженных полимеров [11, 20, 49], а также гребнеобразных ЖК-полимеров [7], полученные при выравнивании гелевого раствора полимера по поверхности подложки с помощью лопатки-скребка («the doctor blading technique», DBT) [8, 9, 49] или при центробежном растекании капли раствора полимера по поверхности вращающейся подложки («the spin-coating technique», SCT) [7, 11, 20]); пленки аморфных полимеров, полученные растяжением в двух взаим-

но перпендикулярных направлениях в плоскости пленки [21]. Рассмотрим процедуры определения компонент  $L_j$  для низкомолекулярных сред разного знака, а также для высокомолекулярных обычных и сопряженных полимеров.

*Оптически-положительные среды.* Для таких сред, структурными единицами которых являются молекулы с  $\Delta\gamma > 0$ , выполняется неравенство  $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$ . В оптической области прозрачности введем параметры

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp}}{3}, \quad Q = \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\bar{\varepsilon} - 1}$$

и величины

$$\begin{aligned} r_0 &= 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \\ b &= \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_0, \\ b_1 &= \frac{2r_0Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1 \left( \frac{6 + Q}{Q} \right)^2. \end{aligned} \quad (2)$$

С учетом условия  $\text{Sp } L = 1$  достаточно определить значение  $L_{\perp}$ , связанное с этими величинами выражением [30]

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= L_{\perp k} - \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ &\times \left[ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$L_{\perp k} = \frac{3 + 2Q}{3(3 + Q)}.$$

Сюда входит функция  $b(\lambda, T)$ , зависящая от неизвестной величины  $\bar{\gamma}$ . Для ЖК с известными из эксперимента значениями  $L_{\perp}(T)$  и  $n_j(\lambda, T)$  [41] функция  $b(\lambda, T)$ , полученная из формулы (3) при фиксированной величине  $L_{\perp}(T)$ , в видимой области меняется слабо и хорошо аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m \quad (4)$$

степени  $m \leq 2$  [40]. С учетом этого предлагаемый метод определения компоненты  $L_{\perp}(T)$  при фиксированной температуре ЖК состоит в следующем. При известных величинах  $n_j(\lambda, T)$  для дискретного набора значений  $\lambda_i$  ( $i = 1 - p$ ) в видимой области спектра функция  $b(\lambda, T)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом (4). Структурная характеристика пленки  $L_{\perp}(T)$  не зависит от  $\lambda$ , и каждой температуре отвечают  $m + 2$  неизвестных величин  $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$ . Они находятся из системы

$m + 2 = p$  уравнений (3), каждое из которых соответствует одному из значений  $\lambda_i$ . Таким образом, степень  $m$  полинома (4) и максимальная степень приближения для величины  $L_{\perp}^{(m)}(T)$  определяются числом  $p$  значений  $\lambda_i$ . Использование более высокого приближения в (4) предполагает более высокую точность значений  $n_j(\lambda, T)$ , иначе система уравнений для  $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$  может не иметь физических решений либо приводить к нерегулярной зависимости  $L_{\perp}^{(m)}(T)$ . Для нематических ЖК различных химических классов с известными из спектральных измерений значениями  $L_{\perp}(T)$  [31, 41] использование этой процедуры дает значения  $L_{\perp}^{(m)}(T)$ , совпадающие с  $L_{\perp}(T)$ , но гораздо более точные [40].

Покажем важность экспериментальных значений  $L_j$  для ЖК с большим и малым значениями  $\Delta n$  ввиду распространенного в литературе мнения, что при количественной интерпретации рефрактометрических данных для объектов с малыми значениями  $\Delta n$  (биомембраны, лэнгмюровские пленки, анизотропные полимерные пленки) анизотропией тензоров  $L$  и  $f$  можно пренебречь. Параметр  $q$ , определяемый из рефрактометрических данных при наличии значений  $L_j$ , представим в виде [30]

$$q = q_0(1 + \sigma), \quad (5)$$

где  $q_0 = q(S = 0) = Q/3$  и поправка  $\sigma$  на анизотропию  $\Delta f$  дается выражением

$$\begin{aligned} \sigma &= \\ &= -\frac{\Delta f(3 + 2Q)(9 - Q^2)}{Q[3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)]}. \end{aligned} \quad (6)$$

Знак  $\sigma$  противоположен знаку  $\Delta f$ . Вследствие пропорциональности  $\sigma \propto \Delta f/Q$  в пределе низких значений  $\Delta n$  для объектов с  $\Delta\gamma, Q \rightarrow 0$  величина  $\sigma$  определяется не величиной  $Q$ , а предельным значением  $(\Delta f/Q)_{lim} = (\Delta f/Q)_{Q \rightarrow 0}$ . Величину  $\Delta f$  можно записать в форме

$$\Delta f = \frac{Q(\bar{\varepsilon} - 1)(1 - A)}{3}, \quad A = \frac{L_{\perp} - 1/3}{L_{\perp k} - 1/3}. \quad (7)$$

Для каламитных ЖК в видимой области спектра справедливы соотношения  $L_{\perp} > L_{\perp k} > 1/3, A > 1, \Delta f < 0$  и  $\sigma > 0$  [31, 40–42]. С учетом малости  $Q \ll 3$  в видимой области для каламитных ЖК [31] из соотношений (6) и (7) следует, что для данного ЖК величина  $\sigma$  слабо зависит от температуры мезофазы при изменении  $S$  и  $Q$ . Однако при фиксированном  $S$  и изменении химической и электронной структуры молекул значения  $\Delta n$  и  $Q \propto \Delta n$  могут изменяться

на порядки величин за счет изменения  $\Delta\gamma$ . В этом случае при  $\Delta\gamma, Q \rightarrow 0$  имеем  $q, \Delta f \rightarrow 0$ , однако при  $A \rightarrow A_{lim}$  величина  $\sigma$  стремится к пределу

$$\sigma_{lim} = \frac{(A_{lim} - 1)(\bar{\varepsilon} - 1)}{\bar{\varepsilon} + 2}. \quad (8)$$

С учетом выражений (6), (7) при  $A_{lim} \approx A$  имеем  $\sigma > \sigma_{lim}$ . Для биомембран [1, 2], лэнгмюровских пленок [4] и анизотропных полимерных пленок [31] с такими же малыми значениями  $\Delta n$  и  $Q$ , как для холестерических ЖК [42], можно ожидать малых значений  $\Delta f$ , но высоких значений  $\sigma \geq \sigma_{lim}$ . При типичных значениях  $A_{lim} \approx A > 2$  и  $\bar{\varepsilon} \approx 2.5$ , как для холестерических ЖК в видимой области [42], из формулы (8) получаем  $\sigma_{lim} > 0.3$ , т. е. поправка к  $q_0$  существенна, несмотря на малую величину  $\Delta f$  (7).

Модели с величиной  $L_j = 1/3$ , обычно используемой для одноосных полимерных пленок с малой величиной  $\Delta n$  [10, 32, 36, 37], отвечают значениям  $A = A_{lim} = 0$  и  $\Delta f = Q(\bar{\varepsilon} - 1)/3$ . Они дают большие отрицательные значения  $\sigma$  и  $\sigma_{lim} = -(\bar{\varepsilon} - 1)/(\bar{\varepsilon} + 2)$ , что противоречит экспериментальным данным, полученным с использованием спектральных методов [31].

*Оптически-отрицательные среды.* Колоночные дискотики  $Col_{h(o,d)}$  с  $S > 0$  и  $\Delta\gamma < 0$  представляют типичный пример таких сред. Дiskoобразные молекулы этих ЖК расположены в колонках с ближним ( $Col_{hd}$ ) или квазидальним ( $Col_{ho}$ ) позиционным порядком. Оси **I** молекул перпендикулярны молекулярным остовам и ориентированы вдоль колонок, которые параллельны оптической оси пленки **n**. В плоскости, перпендикулярной **n**, колонки образуют гексагональную решетку [5]. Для этих ЖК с  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$  используем параметры  $q_d = -q$ ,  $Q_d = -Q$  и величины

$$\begin{aligned} r_{0d} &= 1 - \frac{2Q_d^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \\ d &= \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_{0d}, \\ d_1 &= \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}, \\ d_2 &= d_1 \left( \frac{6 - Q_d}{Q_d} \right)^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Они связаны с параметром  $L_{\perp}$  выражением [30]

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= L_{\perp k} + \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ &\times \left[ (d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где теперь

$$L_{\perp k} = \frac{3 - 2Q_d}{3(3 - Q_d)}.$$

Для функции  $d(\lambda, T)$  используется аппроксимация (4). Значения  $(L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m)$  находятся аналогично изложенному выше по известным величинам  $n_j(\lambda, T)$  для набора значений  $\lambda_i$  ( $i = 1 - p$ ) из системы уравнений (10), каждое из которых отвечает одному из значений  $\lambda_i$ . Для дискотических ЖК

$$q_d = q_{0d}(1 + \sigma_d), \quad (11)$$

где  $q_{0d} = Q_d/3$  и поправка  $\sigma_d$  имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_d &= \\ &= \frac{\Delta f_d(3 - 2Q_d)(9 - Q_d^2)}{Q_d[3(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2)r_{0d} + \Delta f(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)]}. \end{aligned} \quad (12)$$

Знак  $\sigma_d$  совпадает со знаком анизотропии

$$\Delta f_d = \frac{Q_d(\bar{\varepsilon} - 1)(A - 1)}{3}. \quad (13)$$

Для дискотических ЖК в видимой области прозрачности справедливы соотношения  $L_{\perp} < L_{\perp k} < 1/3$ ,  $A > 1$  и  $\Delta f_d, \sigma_d > 0$  [30, 31, 50]. Изменению  $\Delta\gamma_d, Q_d \rightarrow 0$  за счет изменения химической и электронной структуры дискообразных молекул будет соответствовать тенденция  $q_d, \Delta f_d \rightarrow 0$  и стремление величины  $\sigma_d$  к пределу (8). Однако теперь с учетом соотношений (12), (13) при  $A_{lim} \approx A$  имеем  $\sigma_d < \sigma_{lim}$ .

*Полимерные пленки.* Они отличаются от низкомолекулярных сред только смыслом величин, входящих в параметр  $q$ . Для каламитных ЖК-полимеров стержнеобразные боковые мезогенные фрагменты вносят основной вклад в двулучепреломление пленки и имеют анизотропию поляризуемости  $\Delta\gamma_F \gg \Delta\gamma_m$ . Здесь  $\Delta\gamma_m$  — анизотропия поляризуемости мономерного звена основной цепи, с которым связан боковой фрагмент. Поэтому структурной единицей каламитных ЖК-полимеров естественно считать боковой мезогенный фрагмент вместе с мономерным звеном основной цепи, к которому боковой фрагмент привязан. Ось **I** этой структурной единицы параллельна продольной оси жесткого ароматического остова бокового фрагмента, а в параметр  $q$  входит анизотропия поляризуемости  $\Delta\gamma \approx (\Delta\gamma_F - \Delta\gamma_m/2) > 0$ .

Для гибкоцепных полимерных молекул ось **I** совпадает с направлением вектора **h** между концами цепи и анизотропия поляризуемости макромолекулы равна  $\Delta\gamma = (M/M_m)\Delta\alpha_m S_m$  [51]. Здесь  $M$  и  $M_m$  —

молекулярный вес макромолекулы и ее мономерного звена,  $\Delta\alpha_m$  — анизотропия поляризуемости одноосного мономерного звена,  $S_m = \left(3\cos^2\vartheta_m - 1\right)/2$ ,  $\vartheta_m$  — угол между продольной осью  $\mathbf{l}_m$  мономерного звена и  $\mathbf{l}$ , а черта сверху означает усреднение по ориентациям мономерных звеньев относительно оси  $\mathbf{l}$ . Величина  $S_m$  является внутримолекулярным параметром ориентационного порядка мономерных звеньев относительно оси  $\mathbf{l}$  [51]. Жесткоцепные молекулы сопряженных полимеров состоят из линейных «конформационных субъединиц» разного сорта  $i$  [52], которые отличаются числом входящих в них мономерных звеньев, значениями  $\Delta\alpha_i$  и  $S_i$ . Анизотропия поляризуемости такой молекулы равна  $\Delta\gamma = N\sum_i x_i \Delta\alpha_i S_i$ , где  $x_i = N_i/N$  — доля субъединиц сорта  $i$  в числе  $N$  субъединиц молекулы. Для гибкоцепных и жесткоцепных полимерных молекул  $\Delta\gamma > 0$ .

Для оптически-положительных пленок каламитных ЖК-полимеров (гибкоцепных и жесткоцепных сопряженных полимеров) с осевой ориентацией боковых мезогенных фрагментов (макромолекулярных осей  $\mathbf{l} \parallel \mathbf{h}$ ) справедливы выражения (2)–(8). Для оптически-отрицательных пленок ЖК-полимеров (гибко- и жесткоцепных полимеров) с плоскостной ориентацией боковых фрагментов (макромолекулярных осей  $\mathbf{l} \parallel \mathbf{h}$ ) следует использовать величины  $q_d = -q$ ,  $Q_d = -Q$  и формулы (9)–(13).

### 3. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Применим изложенный подход к определению  $L_{\perp}$  для молекулярных пленок различной природы с известными значениями  $n_j(\lambda, T)$  и проверим следствия формул (6)–(8), (12), (13). В отличие от ряда цитируемых работ, в которых индекс  $\perp$  означает направление электрического вектора  $\mathbf{E}$  световой волны параллельно (перпендикулярно) плоскости пленки и адекватен только гомеотропной ориентации  $\mathbf{n}$ , здесь он относится к поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}$ ) при планарной и гомеотропной ориентациях  $\mathbf{n}$ .

#### Оптически-положительные среды

**3.1.** Бислойная липидная мембрана РОРСх (1-palmitoil-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine с  $x$ -процентной примесью молекул phosphatidylcholine, помеченных хромофорной меткой) толщиной  $h = 5.2$  нм с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$  на подложке  $\text{SiO}_2$  [2]. Во избежание громоздких

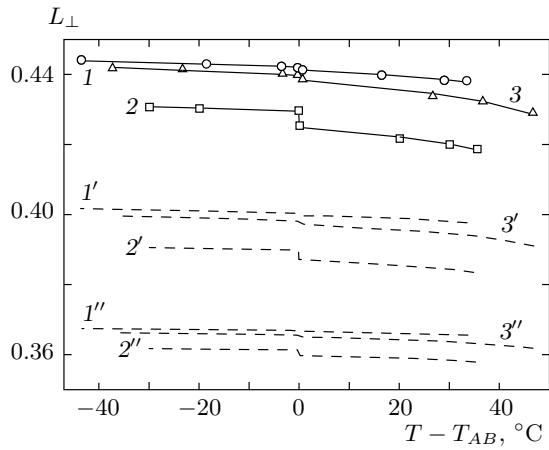
структурных химических формул молекул рассматриваемых соединений здесь и ниже будут приводиться их химические названия или аббревиатуры, использованные авторами цитируемых статей.

Значения  $n_j(\lambda)$  для РОРСх, измеренные при  $\lambda_1 = 0.5435$  мкм и  $\lambda_2 = 0.6328$  мкм [2], дают  $L_{\perp}^{(0)} = 0.374$  (РОРС4), 0.363 (РОРС10), показывая высокую чувствительность компонент  $L_j$  к концентрации примесных молекул в мембране. При  $\lambda = \lambda_2$  для РОРС4 (РОРС10) при малой величине  $\Delta f/\bar{f} = -0.072$  (–0.041) имеем высокое значение  $\sigma = 0.565$  (0.313), близкое к  $\sigma_{lim} = 0.529$  (0.296) при  $A_{lim} = A = 2.834$  (2.008). При близости величин  $L_{\perp}^{(0)}$  значения  $\sigma$  для РОРС4 и РОРС10 существенно различаются.

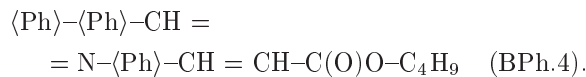
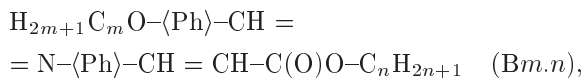
**3.2.** Лэнгмюровские пленки Cd-A (cadmium-archidate) с числом слоев от 29 до 41 и толщиной от 77.7 до 109.9 нм на подложках из стекла или РММА (polymethylmeth-acrylate).

Для них величины  $n_j(\lambda)$  при  $\lambda_1 = 0.4579$  мкм,  $\lambda_2 = 0.5145$  мкм,  $\lambda_3 = 0.6328$  мкм приведены в работе [4]. Для пленок Cd-A на стеклянных подложках из этих данных получаем  $L_{\perp}^{(1)} = 0.365$  и значение  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle = 0.362 \pm 0.003$ , усредненное по трем величинам  $L_{\perp}^{(0)}$ , которые отвечают сочетаниям двух значений  $\lambda_i$  из набора  $\lambda_{1-3}$ . Для пленок Cd-A на подложках из РММА имеем  $L_{\perp}^{(1)} = 0.356$ ,  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle = 0.352 \pm 0.002$ . Для каждой подложки значения  $L_{\perp}^{(1)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$  согласуются между собой, а точность параметров  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$  показывает высокую точность определения  $L_{\perp}$ , несмотря на невысокую точность значений  $n_j(\lambda) \pm 0.01$  [4]. Зависимость  $L_{\perp}$  от типа подложки слабая из-за большого числа слоев, но надежно фиксируется используемым методом. При  $\lambda = \lambda_3$  и  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(1)}$  для пленок Cd-A на подложках из стекла (РММА) малой величине  $\Delta f/\bar{f} = -0.064$  (–0.041) соответствует высокое значение  $\sigma = 0.739$  (0.563), близкое к  $\sigma_{lim} = 0.703$  (0.542) при  $A_{lim} = A = 3.247$  (2.759). При малом отличии величин  $L_{\perp}^{(1)}$  для пленок Cd-A на разных подложках значения  $\sigma$  заметно различаются. С уменьшением  $\lambda$  из-за нормальной дисперсии величин  $n_j(\lambda)$  и  $\Delta n(\lambda)$  значение  $\sigma(\lambda)$  уменьшается, и при  $\lambda = \lambda_1$  для Cd-A на подложках из стекла (РММА) имеем  $\sigma = 0.252$  (0.384).

**3.3.** В настоящей работе изменение  $L_{\perp}(T)$  при переходе SmA–SmB исследовано для приведенных ниже ЖК В2.2, В8.5 и ВPh.4:



Температурные зависимости величин  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$  (точки 1–3),  $L_{\perp k}$  (линии 1'–3'),  $L_{\perp}^{(H)}$  (линии 1''–3'') при  $\lambda = 0.5893$  мкм для ЖК В2.2 (1, 1', 1''), В8.5 (2, 2', 2''), ВРh.4 (3, 3', 3''). Сплошные линии 1–3 отвечают зависимости (14) для  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(0)} \rangle$  при  $\lambda = 0.5893$  мкм



Здесь и ниже  $\langle \text{Ph} \rangle$  — фенильное кольцо. Значения  $n_j(\lambda, T) \pm 0.0005$  для смектических фаз А и В этих ЖК измерены на рефрактометре и табулированы в работе [45] при  $\lambda_1 = 0.5461$  мкм,  $\lambda_2 = 0.5893$  мкм,  $\lambda_3 = 0.6438$  мкм. В условиях полного внутреннего отражения для световой волны на границе стекло–ЖК глубина ее проникновения в слой ЖК составляет порядка  $\lambda$  и равна эффективной толщине  $h$  слоя ЖК, к которому относятся определяемые значения  $n_j(\lambda, T)$ . Поскольку при указанных значениях  $\lambda_i$  выполняется соотношение  $\lambda_i \approx h \ll h_0$  [43], значения  $n_j(\lambda, T)$  [45] отвечают субмикронным квазидвумерным образцам смектиков А и В.

На рисунке приведены зависимости параметров  $\langle L_{\perp}^{(0)}(T) \rangle$  от  $\Delta T = T - T_{AB}$ , где  $T_{AB}$  — температура перехода SmA–SmB. Из-за узкого спектрального интервала  $\lambda_{1-3}$  значения  $L_{\perp}^{(0)}(T)$  имеют меньший разброс, чем  $L_{\perp}^{(1)}(T)$ . Для всех ЖК отклонение  $L_{\perp}^{(0)}(T)$  от  $\langle L_{\perp}^{(0)}(T) \rangle$  в каждой температурной точке не превышает 0.001. Для обсуждаемых ЖК с длинной цепью  $\pi$ -электронного сопряжения молекулярных фрагментов и с большими значениями  $\Delta\gamma$  и  $\Delta n$  величины  $L_{\perp} = 0.42\text{--}0.44$  для смектических фаз превосходят значения  $L_{\perp} = 0.40\text{--}0.41$  (0.365) для смек-

тической фазы А цианобифенилов [40, 41] (холестерических ЖК [42]) со средними (малыми) значениями  $\Delta\gamma$  и  $\Delta n$ . Согласно рентгеноструктурным данным [53], в смектической фазе В вблизи  $T_{AB}$  переход от В2.2 к В8.5 с удлинением концевых алкильных цепей молекулы сопровождается ростом межслоевого расстояния  $d_{\parallel}$  от 21.4 Å до 31.6 Å при неизменном межмолекулярном расстоянии  $d_{\perp} = 4.1$  Å в слое. Однако при этом  $L_{\perp}$  снижается, что показывает неприменимость континуальной модели (1). Из нее с учетом  $l = d_{\parallel}$  и  $D = d_{\perp}$  для В2.2 (В8.5) получаем  $L_{\perp} = 0.491$  (0.496), что существенно отличается от экспериментальных данных.

В ряду соединений В8.5, ВРh.4, В2.2 возрастание  $L_{\perp}$  при переходе SmA–SmB отвечает изменению характера этого перехода от явно выраженного перехода первого рода для В8.5 до слабого перехода первого рода для остальных ЖК. Слабому ступенчатому увеличению  $d_{\parallel}$  для В2.2 в точке  $T_{AB}$  [53] соответствует малое изменение  $L_{\perp}$  и очень слабый рост  $L_{\perp}(T)$  с понижением температуры. Для трех ЖК в обеих смектических фазах при фиксированном  $\Delta T$  соотношение величин  $L_{\perp}$  аналогично соотношению величин  $L_{\perp k}$ , что говорит о наличии связи

$$L_{\perp}(\Delta T) = A(\lambda)L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + B(\lambda), \quad (14)$$

инвариантной относительно перехода SmA–SmB. Для обсуждаемых ЖК зависимости (14), показанные на рисунке сплошными линиями, аппроксимируют экспериментальные зависимости  $L_{\perp}(\Delta T) = \langle L_{\perp}^{(0)}(\Delta T) \rangle$  с коэффициентом корреляции  $R \geq 0.993$ . Коэффициенты формулы (14) с высокой точностью связаны выражением  $B = (1 - A)/3$ . Так, при  $\lambda = 0.5893$  мкм для В2.2 (В8.5) имеем  $B = -0.194$  (–0.237) и  $(1 - A)/3 = -0.196$  (–0.236). Это означает, что коэффициент  $A$  в формуле (14) имеет тот же смысл, что и в (7), причем справедливо соотношение  $A = \text{const}$ , предсказанное ранее для нематических ЖК [31], подтвержденное недавно для холестерических ЖК и инвариантное относительно перехода холестерик–SmA [42].

Вследствие неравенства  $Q \ll 3$  справедливо соотношение  $(L_{\perp k} - 1/3) \propto Q \propto S$  (5). С учетом этого из условия  $A = \text{const}$  следует, что изменение  $L_{\perp}(T)$  в одноосных ЖК и при переходах между одноосными фазами связано с изменением ориентационной упорядоченности молекул. В случае смектиков, рассматриваемых в настоящей статье, изменение  $L_{\perp}(T)$  при переходе SmA–SmB и в гексатической фазе В обусловлено изменением параметра порядка  $S$  за счет связи гексатического и ориентационного упорядочений молекул [5].



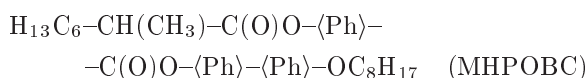
Рассматриваемые ЖК в гексатической фазе В при  $T \approx T_{AB}$  и  $\lambda_3 = 0.6438$  мкм имеют значения  $\Delta n = 0.350$  (В2.2), 0.265 (В8.5), 0.345 (ВPh.4) [23]. Приведенные на рисунке значения  $L_{\perp}$  и величины  $n_j(\lambda_3)$  [45] дают  $\sigma = 0.287$  (В2.2), 0.304 (В8.5), 0.309 (ВPh.4). Для молекул *Vm.n* изменение  $\sigma$  с ростом длины концевых алкильных цепей противоположно изменению  $L_{\perp}$  и  $\Delta n$ .

Для обсуждаемых соединений выполняются неравенства  $L_{\perp} > L_{\perp k}$ ,  $b < 0$  и  $\Delta f < 0$ . В модели расчета  $L_{\perp}$  для смектиков А и В [27] использовалось выражение [28, 29]

$$\bar{\gamma} = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)}. \quad (15)$$

Как видно из формулы (2), ему отвечает значение  $b = 1 - r_0 = b_H > 0$  и следующее из формулы (3) соотношение  $L_{\perp}^{(H)} < L_{\perp k}$ , не зависящее от химической природы молекул и величины  $\Delta n$ . Приведенные на рисунке величины  $L_{\perp}^{(H)}$  и соответствующие им значения  $\Delta f_H > 0$ ,  $\sigma_H < 0$  противоречат эксперименту. При этом зависимости  $L_{\perp}^{(H)}(\Delta T)$  аппроксимируются соотношением (14) с коэффициентом корреляции  $R \geq 0.9993$ .

### 3.4. Свободно подвешенные пленки соединения



в смектической фазе А при температуре 145 °С [48]. Для этих пленок с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$  и  $h = 168.88\text{--}1191.4$  нм графические зависимости  $n_j(\lambda)$  в области  $\lambda = 0.4\text{--}1.0$  мкм приведены в работе [48]. При  $h \geq 270$  нм зависимости  $n_j(\lambda)$  практически совпадают с теми же для объемных образцов, тогда как при  $h = 168.88$  нм значения  $n_j(\lambda)$  заметно отличаются [48]. Этому соответствует значение  $h_0 \approx 270$  нм. В данной работе для определения компонент  $L_{\perp}$  были выбраны пленки МНРОВС с  $h = 168.88, 260.73, 266.14$  нм, для каждой из которых использовались графические значения  $n_j(\lambda)$  при  $\lambda_1 = 0.4$  мкм,  $\lambda_2 = 0.5$  мкм,  $\lambda_3 = 0.6$  мкм,  $\lambda_4 = 0.7$  мкм,  $\lambda_5 = 0.8$  мкм [48]. В результате при  $h = 168.88, 260.73, 266.14$  нм получены значения  $L_{\perp}^{(3)} = 0.427, 0.425, 0.438$ . Их близость свидетельствует о слабой зависимости  $L_{\perp}(h)$  в рассматриваемом интервале изменения  $h$ .

Для пленок МНРОВС с  $h = 168.88, 260.73, 266.14$  нм, приведенными параметрами  $L_{\perp}^{(3)}$  и табулированными величинами  $n_j$  ( $\lambda = 0.6326$  мкм) [48] значения  $\sigma$  соответственно равны 0.687, 0.551, 0.671.

Они близки к тем же значениям для лэнгмюровских пленок Cd-A при существенном различии значений  $L_{\perp}$ .

**3.5.** Пленка гребнеобразного каламитного ЖК-полимера CLLCPz (акриловый сополимер с боковыми мезогенными фрагментами  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{-O-(Ph)-(Ph)-CN}$  и  $z$ -процентной примесью боковых фрагментов  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{-O-(Ph)-N} = \text{N-(Ph)-CN}$  между плоскопараллельными электродами из  $\text{SnO}_2$  [6].

Гомеотропная ориентация  $\mathbf{n}$  достигалась за счет ориентации полярных боковых фрагментов в низкочастотном электрическом поле, приложенном к обкладкам ячейки. Показатели преломления  $n_j(\lambda)$  пленок CLLCPz при  $\lambda_1 = 0.4358$  мкм,  $\lambda_2 = 0.5461$  мкм,  $\lambda_3 = 0.6328$  мкм измерены с помощью комплекса оптических методов при комнатной температуре для значений  $z = 0$  ( $\lambda_{1-3}$ ), 10, 20 % ( $\lambda_{2,3}$ ) и табулированы в работе [6]. Для образца с  $z = 0$  из этих данных получаем значение  $L_{\perp}^{(1)} = 0.4058$  и близкую величину  $\langle L_{\perp}^{(0)} \rangle = 0.4031 \pm 0.0005$ , отличную от  $L_{\perp}^{(1)}$  из-за относительно невысокой точности значений  $n_{\parallel} \pm 0.008$  [6]. Для пленок с  $z = 0, 10, 20$  % использование значений  $n_j(\lambda_{2,3})$  дает соответственно величины  $L_{\perp}^{(0)} = 0.4025, 0.4039, 0.4041$ , близость которых отвечает совпадению дисперсионных зависимостей  $n_j(\lambda)$  для образцов CLLCPz с разными  $z$  [6]. Для пленок CLLCPz с боковыми 4-алкокси-4'-цианобифенильными фрагментами, вносящими основной вклад в значения  $\Delta n$  и  $Q$ , полученные значения  $L_{\perp}$  хорошо согласуются с экспериментальными величинами  $L_{\perp} = 0.40\text{--}0.41$  для низкомолекулярных нематических ЖК 4-алкил-4'-цианобифенилов и 4-алкокси-4'-цианобифенилов [31, 40, 41], чего и следовало ожидать. При  $\lambda = 0.6328$  мкм и  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(1)}$  для пленки CLLCP0 величине  $\Delta f/\bar{f} = -0.119$  отвечают значения  $\sigma = 0.333$ ,  $A = 1.836$ .

**3.6.** Одноосная пленка сопряженного полимера poly(9.9-dioctylfluorene) (PFO) с  $h = 100$  нм и одной свободной поверхностью на натертом ориентирующем слое полиимида (polyimide), нанесенном на подложку  $\text{SiO}_2$  [11].

Для такой пленки PFO, находящейся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре, дисперсионные зависимости действительной ( $n_j$ ) и мнимой ( $k_j$ ) частей комплексного показателя преломления измерены методом эллипсометрии в области  $\lambda = 0.25\text{--}0.85$  мкм и представлены графически в работе [11]. Использование значений  $n_j(\lambda)$  в области прозрачности пленки при  $\lambda_1 = 0.466$  мкм,

$\lambda_2 = 0.50$  мкм,  $\lambda_3 = 0.60$  мкм,  $\lambda_4 = 0.70$  мкм,  $\lambda_5 = 0.85$  мкм дает  $L_{\perp}^{(3)} = 0.4527$  и величину  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0.4530 \pm 0.0002$ , усредненную по пяти значениям  $L_{\perp}^{(2)}$  для возможных сочетаний четырех реперов  $\lambda_i$  из набора  $\lambda_{1-5}$ .

В интервале  $\lambda_{1-5}$  пленка PFO характеризуется сильной дисперсией относительно высоких значений  $\Delta n(\lambda)$ , которые изменяются от  $\Delta n(\lambda_1) = 0.62$  до  $\Delta n(\lambda_5) = 0.217$ . В соответствии с этим, при  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(3)}$  рост  $\lambda$  в интервале  $\lambda_{1-5}$  сопровождается трехкратным ростом  $\sigma$  от 0.254 до 0.745 при двукратном (слабом) увеличении  $A$  ( $\Delta f/\bar{f}$ ) от 1.445 (−0.220) до 2.751 (−0.283).

**3.7.** Свободно подвешенная пленка сопряженного полимера poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) с  $h = 15$  мкм и планарной ориентацией  $\mathbf{n}$ , полученная пятикратной одноосной вытяжкой [12, 13].

Для такой пленки PPV зависимости  $n_j(\lambda)$  при комнатной температуре измерены методом интерферометрии в области прозрачности  $\lambda = 0.5556\text{--}1.6667$  мкм и приведены графически в работе [12]. Использование этих значений  $n_j(\lambda)$  при  $\lambda_1 = 0.5882$  мкм,  $\lambda_2 = 0.6250$  мкм,  $\lambda_3 = 0.7143$  мкм,  $\lambda_4 = 0.8333$  мкм,  $\lambda_5 = 1.0526$  мкм дает  $L_{\perp}^{(3)} = 0.513$ ,  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0.510 \pm 0.002$ . Пленка PPV характеризуется слабой дисперсией очень высоких значений  $\Delta n(\lambda)$ , которые изменяются от  $\Delta n(\lambda_1) = 1.865$  до  $\Delta n(\lambda_5) = 1.095$ . При  $L_{\perp} = 0.510$  с ростом  $\lambda$  в интервале  $\lambda_{1-5}$  величина  $\sigma$  возрастает в полтора раза от 0.271 до 0.417 при незначительном росте  $A$  (снижении  $\Delta f/\bar{f}$ ) от 1.339 (−0.724) до 1.591 (−0.623), причем значение  $\Delta f/\bar{f}$  для PPV в 2–3 раза выше, чем для PFO. При переходе от PFO к PPV рост  $L_{\perp}$  коррелирует с ростом  $\Delta n$ .

В работе [13] даны графические зависимости компонент  $n_j(\lambda)$ ,  $k_j(\lambda)$  комплексного показателя преломления для пятикратно-вытянутой пленки PPV ( $h = 15$  мкм), полученные из спектров поляризованного отражения и пропускания света в области  $\lambda = 0.2\text{--}0.8$  мкм при разных температурах. Использование значений  $n_j(\lambda)$  при комнатной температуре в области прозрачности PPV при  $\lambda_1 = 0.54$  мкм,  $\lambda_2 = 0.58$  мкм,  $\lambda_3 = 0.62$  мкм,  $\lambda_4 = 0.70$  мкм,  $\lambda_5 = 0.80$  мкм дает величины  $L_{\perp}^{(3)} = 0.518$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0.516 \pm 0.001$  близкие к приведенным выше, несмотря на более коротковолновый интервал  $\lambda_{1-5}$ .

#### Оптически-отрицательные среды

**3.8.** Планарно-ориентированные пленки дископических ЖК производных пирена (Py) и бензопе-

рилена (Bp) [14] в фазе  $Col_{hd}$  с  $h = 176$  (Py), 162 (Bp) нм на подложке PTFE (poly(tetra)fluoroethylene) с одной свободной поверхностью и температурами фазового перехода  $Col_{hd}$ –изотропная жидкость  $92^{\circ}\text{C}$  (Py) и  $225^{\circ}\text{C}$  (Bp).

Для пленок Py и Bp зависимости  $n_j(\lambda)$  при комнатной температуре в видимой области [14] получены из данных эллипсометрии и спектров поляризованного электронного поглощения с использованием соотношений Крамерса–Кронига. Для пленки Py параметрам  $n_j(\lambda)$  при  $\lambda_1 = 0.45$  мкм,  $\lambda_2 = 0.50$  мкм,  $\lambda_3 = 0.55$  мкм,  $\lambda_4 = 0.60$  мкм,  $\lambda_5 = 0.65$  мкм соответствует значение  $L_{\perp}^{(3)} = 0.197$ . Для набора  $n_j(\lambda_{1-4})$  получаем  $L_{\perp}^{(2)} = 0.202$ . Для пленки Bp с более узкой областью прозрачности значения  $n_j(\lambda_{2-5})$  дают  $L_{\perp}^{(2)} = 0.167$ . Набору  $n_j(\lambda_{2-4})$  отвечает значение  $L_{\perp}^{(1)} = 0.176$ . Для разных наборов  $\lambda_i$  величины  $L_{\perp}^{(m)}$  согласуются между собой, несмотря на низкую точность значений  $n_j(\lambda) \pm 0.03$  [14]. Для пленки Bp с более совершенной планарной ориентацией [14] значения  $L_{\perp}^{(m)}$  совпадают с известной величиной  $L_{\perp} = 0.17 \pm 0.01$ , полученной несколькими спектральными методами для более упорядоченной фазы  $Col_{ho}$  ЖК производного трифенилена [31, 50].

При  $\lambda = 0.6$  мкм и  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(3)}$  ( $L_{\perp}^{(2)}$ ) для пленки Py (Bp) получаем высокие значения  $\sigma_d = 0.497$  (0.623) и заметно отличающиеся от них величины  $\sigma_{lim} = 0.619$  (0.810) при  $A = 3.031$  (3.353). Отношения  $\Delta f_d/\bar{f} = 0.228$  и 0.329 для пленок Py и Bp в 2–3 раза превосходят отношения для каламитных ЖК с высокими значениями  $\Delta n$  и  $L_{\perp}$ . При указанном  $\lambda$  рост  $\Delta n$  в 1.26 раза при переходе от Bp к Py коррелирует с ростом отношения  $\Delta f_d/\bar{f}$  в 1.44 раза.

**3.9.** Одноосная пленка поливинилового спирта (polyvinyl alcohol, PVA) с  $h = 2.3541 \pm 0.0036$  мкм [8] на подложке, приготовленная по технологии DBT [9, 49] с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$ . Полимерные цепи преимущественно ориентированы в плоскости пленки, что обеспечивает соотношение  $n_{\perp} > n_{\parallel}$  в видимой области.

Для пленки PVA значения  $n_j(\lambda)$  при  $\lambda_1 = 0.4579$  мкм,  $\lambda_2 = 0.4880$  мкм,  $\lambda_3 = 0.5287$  мкм,  $\lambda_4 = 0.5892$  мкм,  $\lambda_5 = 0.6328$  мкм табулированы с рекордной точностью  $10^{-6}$  [8]. Из этих данных получаем  $L_{\perp}^{(3)} = 0.331907$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0.331905 \pm 0.000019$ . Этот пример показывает достижимую точность определения  $L_{\perp}$  при достаточной точности значений  $n_j(\lambda)$ . Для пленки PVA с нормальной дисперсией  $n_j(\lambda)$  в интервале  $\lambda_{1-5}$  величина  $|\Delta n| = 0.0023$  мала и не зависит от  $\lambda$  [8, 9]. Этому соответствует малость отношения  $\Delta f_d/\bar{f}$  и его слабое изменение от

0.0022 до 0.0023 при возрастании  $\lambda$  от  $\lambda_1$  до  $\lambda_5$ . При этом величина  $\sigma_d$  ( $\sigma_{lim}$ ) существенна и возрастает от 0.404 (0.405) до 0.460 (461), причем значения  $\sigma_d$  и  $\sigma_{lim}$  практически совпадают, а значение  $A$  изменяется от 2.324 до 2.532.

Сравнение с аналогичными данными для рассмотренных выше дискотических ЖК показывает, что при  $\lambda \approx 0.633$  мкм переход от Р<sub>у</sub> к Р<sub>VA</sub> сопровождается снижением  $\Delta n$  ( $\Delta f_d/\bar{f}$ ) в 70 (100) раз и уменьшением  $\sigma_d$  только в 1.08 раза. При переходе от В<sub>р</sub> к Р<sub>VA</sub> при том же  $\lambda$  значение  $\Delta n$  ( $\Delta f_d/\bar{f}$ ) снижается в 90 (140) раз, а  $\sigma_d$  возрастет в 1.4 раза. Таким образом, существует корреляция в изменении величин  $\Delta n$  и  $\Delta f_d/\bar{f}$ , тогда как прямая связь между величинами  $\Delta n$  ( $\Delta f_d/\bar{f}$ ) и  $\sigma_d$  отсутствует.

Модели с  $L_j = 1/3$  [32, 36, 37] для пленки Р<sub>VA</sub> отвечают значения  $\sigma_i$  ( $A = 0$ ), которые изменяются от  $\sigma_i(\lambda_1) = -0.306$  до  $\sigma_i(\lambda_5) = -0.301$ , что противоречит результатам эксперимента даже по знаку. Это показывает полную применимость данной модели даже для анизотропных полимерных пленок с предельно малыми значениями  $\Delta n$ .

**3.10.** Гребнеобразный ЖК-полимер К- $x$  [7] (метакриловый сополимер с долей  $x$  боковых фрагментов  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{Ph})-\text{N} = \text{N}-(\text{Ph})^*-\text{CN}$  и долей  $1 - x$  боковых фрагментов  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{Ph})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{Ph})-\text{N} = \text{N}-(\text{Ph})^*-\text{CN}$ ,  $(\text{Ph})^*$  — фенильное кольцо с заместителем CN в ортоположении относительно мостика N=N).

Пленки К- $x$  субмикронной толщины с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$  на подложках из стекла или плавленого кварца готовились по технологии SCT [7]. Значения  $n_j(\lambda)$  для этих пленок измерены при  $\lambda_1 = 0.633$  мкм и  $\lambda_2 = 0.780$  мкм с помощью спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и табулированы в работе [7]. Эти данные позволяют получить значение  $L_{\perp}^{(0)}$ . Для пленки К-0 с  $h = 0.58$  мкм имеем  $L_{\perp}^{(0)} = 0.311$ . Для пленок К-0.1 при  $h = 0.780$  и  $0.988$  мкм получаем соответственно  $L_{\perp}^{(0)} = 0.319$  и  $0.323$ . Пленке К-0.3 с  $h = 0.656$  мкм отвечает  $L_{\perp}^{(0)} = 0.301$ . Близкие между собой значения  $L_{\perp}^{(0)}$  обнаруживают, тем не менее, зависимость от состава и толщины пленок. Причем независимо от состава полимера при фиксированном значении  $\lambda$  с ростом  $|\Delta n|$  в ряду К-0.1 ( $h = 0.988$  мкм)  $\rightarrow$  К-0.1 ( $h = 0.780$  мкм)  $\rightarrow$  К-0  $\rightarrow$  К-0.3 наблюдается снижение  $L_{\perp}$ .

При  $\lambda = 0.633$  мкм для пленки К-0.3 с  $|\Delta n| = 0.110$  величине  $\Delta f_d/\bar{f} = 0.036$  отвечает  $\sigma_d = 0.178$  при  $A = 1.474$ . Для пленки К-0.1 ( $h = 0.988$  мкм)

с гораздо меньшей величиной  $|\Delta n| = 0.034$  имеем  $\Delta f_d/\bar{f} = 0.012$  и значение  $\sigma_d = 0.190$  при  $A = 1.502$ . Переход К-0.3  $\rightarrow$  К-0.1 сопровождается трехкратным снижением  $|\Delta n|$  и  $\Delta f_d/\bar{f}$ .

**3.11.** Пленка сопряженного полимера Р<sub>FO</sub> с  $h = 48$  нм на подложке SiO<sub>2</sub> с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$ , полученная методом SCT [11].

Для этой пленки известны зависимости  $n_j(\lambda)$  и  $k_j(\lambda)$ , измеренные методом эллипсометрии при  $\lambda = 0.25-0.85$  мкм [11]. Использование величин  $n_j(\lambda)$  при значениях  $\lambda_{1-5}$ , указанных в разд. 3.6, дает  $L_{\perp}^{(3)} = 0.267$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0.274 \pm 0.007$ . В интервале  $\lambda_{1-5}$  пленка Р<sub>FO</sub> имеет сильную дисперсию низких значений  $\Delta n(\lambda)$ , которые изменяются от  $|\Delta n|(\lambda_1) = 0.14$  до  $|\Delta n|(\lambda_5) = 0.03$ . В соответствии с этим, при  $L_{\perp} = 0.267$  рост  $\lambda$  в интервале  $\lambda_{1-5}$  сопровождается шестикратным монотонным ростом  $\sigma_d$  от 0.551 до 3.099 при четырехкратном (слабом) увеличении  $A$  ( $\Delta f_d/\bar{f}$ ) от 2.476 (0.142) до 10.221 (0.193).

**3.12.** Пленка сопряженного полимера Р<sub>PV</sub> с  $h = 160$  нм на подложке In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$ , полученная методом SCT [54].

Для нее известны зависимости  $n_j(\lambda)$  и  $k_j(\lambda)$ , полученные методом эллипсометрии в интервале  $\lambda = 0.3-0.97$  мкм [54]. В настоящей работе использованы величины  $n_j(\lambda)$  в области прозрачности пленки при  $\lambda_1 = 0.55$  мкм,  $\lambda_2 = 0.6$  мкм,  $\lambda_3 = 0.7$  мкм,  $\lambda_4 = 0.8$  мкм,  $\lambda_5 = 0.9$  мкм. Из-за аномального изменения  $n_j(\lambda)$  [54] между  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , связанного с особенностями измерений [54] и искажающего истинные значения  $n_j(\lambda_{2,3})$ , система пяти уравнений (10) при  $\lambda = \lambda_{1-5}$  для определения параметра  $L_{\perp}^{(3)}$  не имеет физического решения. Однако решения  $L_{\perp}^{(2)}$  для всех сочетаний четырех величин  $\lambda_i$  из набора  $\lambda_{1-5}$  существуют и дают среднее значение  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0.179 \pm 0.027$ , значительно меньшее, чем для Р<sub>FO</sub>.

В сравнении с Р<sub>FO</sub> пленка Р<sub>PV</sub> имеет слабую дисперсию высоких значений  $\Delta n(\lambda)$ , которые изменяются от  $|\Delta n|(\lambda_1) = 0.563$  до  $|\Delta n|(\lambda_5) = 0.416$ . Соответственно, для нее при  $L_{\perp} = 0.179$  с ростом  $\lambda$  в интервале  $\lambda_{1-5}$  величина  $\sigma_d$  изменяется нерегулярно и слабо от 0.220 до 0.228 при росте  $A$  (снижении  $\Delta f_d/\bar{f}$ ) от 1.615 (0.242) до 1.753 (0.224), причем значение  $\Delta f_d/\bar{f}$  для Р<sub>PV</sub> выше, чем для Р<sub>FO</sub>. Снижение  $L_{\perp}$  при переходе от Р<sub>FO</sub> к Р<sub>PV</sub> коррелирует с ростом  $|\Delta n|$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено во Введении, общей проблемой расчетов  $L_j$  в рамках континуальных и решеточных моделей мембран, лэнгмюровских пленок и полимеров является выбор «адекватного» точечно-поляризуемого фрагмента: всей молекулы [1, 2], ее субфрагментов  $\text{CH}_2$  [23, 26],  $\text{C}_2\text{H}_5$  [22] или других [24, 34]. Такой подход не учитывает анизотропию составляющих молекулу связей и нелокальный характер их поляризуемости, а также несовершенство ориентационного порядка молекул как целого и их отдельных фрагментов. Поэтому согласие экспериментальных и рассчитанных значений  $n_j$ , достигаемое за счет совокупности дополнительных приближений (субъективного выбора субфрагмента и значений  $\bar{\alpha}$ ,  $\Delta\alpha$  для него из широкого набора литературных данных, аддитивной схемы расчета величин  $\bar{\gamma}$  и  $\Delta\gamma$  для молекулы по значениям  $\bar{\alpha}$  и  $\Delta\alpha$ , приближения  $S = 1$  для молекулы и ее фрагментов), не может служить критерием адекватности используемых значений  $L_j$ . Кроме того, в этих расчетах не учитываются зависимость тензора  $\gamma$  от фазового состояния среды и ограничение снизу на  $\bar{\gamma}$ , связанное с наличием дальнего ориентационного порядка молекул в рассматриваемых средах [30].

В рамках реализованного здесь метода определения компонент  $L_\perp$  анизотропия поляризуемости  $\Delta\gamma$  молекулы (полимерной макромолекулы) или ее субфрагментов не входит в формулы (2)–(4), (9), (10). Явное выражение для величины  $\bar{\gamma}$  в формулах для  $b$  (2) и  $d$  (9) также не используется, а ограничение низшего уровня для  $\bar{\gamma}$  [30] учитывается в формулах (3), (10) при отборе физических решений  $L_\perp^{(m)}$  — значения  $L_\perp$  (3) действительны при  $b < b_1$  — или ограничении

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi r_1 N(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad (16)$$

$$r_1 = 1 + \frac{6Q^2}{(\bar{\varepsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)}.$$

Для оптически-отрицательных сред здесь следует заменить  $Q$  на  $-Qd$ . Таким образом, получаемые значения  $L_\perp$  свободны от априорных предположений, связанных с выбором поляризуемого фрагмента, свойствами его поляризуемости и зависимостью  $\gamma$  от фазового состояния среды.

При достаточной точности экспериментальных значений  $n_j(\lambda)$  определяемые величины  $L_\perp^{(m)}$  согласуются со средними  $\langle L_\perp^{(m-1)} \rangle$ , что свидетельствует об адекватности аппроксимации (4). Это было показано здесь для разных объектов со зна-

чениями  $n_j(\lambda)$ , полученными методами интегральной оптики [4, 8], эллипсометрии [11], интерферометрии [12], поляризованного отражения и пропускания света [13], рефрактометрии [45]. Благодаря более высокой точности этих методов в сравнении с методами поляризационной спектроскопии, точность значений  $L_\perp^{(m)}$ , получаемых из зависимостей  $n_j(\lambda)$ , может быть на несколько порядков выше точности величин  $L_\perp$ , найденных из спектральных измерений [31, 41, 50]. Высокую чувствительность  $L_\perp^{(m)}$  к дисперсии величин  $n_j(\lambda)$  и  $\Delta n(\lambda)$  можно использовать для проверки адекватности значений  $n_j(\lambda)$ . Например, для гребнеобразных ЖК-полимеров К- $x$  ( $x = 0.2, 0.4, 1.0$ ) с плоскостной ориентацией (разд. 3.10) нефизическая аномальная дисперсия экспериментальных значений  $|\Delta n|(\lambda)$  в интервале 0.633–0.780 мкм [7] отвечает комплексным величинам  $L_\perp^{(0)}$  и показывает недостаточную точность значений  $n_j(\lambda)$ . Нормальной дисперсии  $|\Delta n|(\lambda)$  в этой области для образцов К- $x$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ ) соответствуют реальные значения  $L_\perp^{(0)}$ .

Отметим общие закономерности в изменении величин  $\Delta n$ ,  $L_\perp$ ,  $\Delta f$  и  $\sigma$ , не зависящие от природы исследованных объектов. Оптически-положительным средам (разд. 3.1–3.7) соответствуют экспериментальные значения  $L_\perp$ , которые в видимой области прозрачности отвечают неравенствам  $b < 0$ ,  $L_\perp > L_{\perp k}$ ,  $\Delta f < 0$ . Это согласуется с независимыми данными спектральных методов для каламитных нематиков и смектиков А [31, 40, 41], а также с данными использованного здесь метода для холестериков и смектиков А [42]. Отсюда с учетом выражения (2) для  $b$  и соотношений  $r_0 < 1 < r_1$  следуют более сильные, чем (16), ограничения:

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\varepsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)}. \quad (17)$$

Экспериментальные значения  $L_\perp$  для оптически-отрицательных сред (разд. 3.8–3.12) в видимой области прозрачности отвечают неравенствам  $d < 0$ ,  $L_\perp < L_{\perp k}$ ,  $\Delta f_d > 0$ . Они согласуются с данными независимых спектральных методов для дискотика  $\text{Col}_{ho}$  [50]. Отсюда с учетом (9) следуют ограничения, подобные (17), с заменой  $r_0$  на  $r_{0d}$ . Неравенства (17) показывают некорректность формулы (15) для всех рассмотренных объектов. В изотропном приближении  $\Delta f = b = 0$  левое неравенство в (17) переходит в равенство, а правое сохраняется. Это означает некорректность изотропного тензора  $f_j = (\bar{\varepsilon} + 2)/3$  [29, 55], широко используемого в оптике ЖК.

Во всей области прозрачности исследованных сред независимо от их оптического знака справедливо соотношение  $\sigma, \sigma_d > 0$  и  $A > 1$ , причем с изменением  $\Delta n$  на несколько порядков величина  $A$  меняется слабо. Следствием этого в формулах (7), (13) является корреляция в изменении  $\Delta f$  и  $\Delta n \propto Q$ . При этом корреляция в изменении  $\Delta f$  и  $\sigma$  отсутствует, причем объектам с низкими  $\Delta n$  (биомембраны, лэнгмюровские пленки, анизотропные пленки обычных и сопряженных полимеров) соответствуют высокие  $\sigma$  (разд. 3.1, 3.2, 3.9, 3.11). Это показывает ошибочность распространенного мнения о корректности приближения  $\sigma = 0$  для сред с низкими значениями  $\Delta n$ . Для заданного объекта сильное снижение  $\Delta n(\lambda)$  с ростом  $\lambda$  может сопровождаться сильным ростом  $\sigma$  (разд. 3.2, 3.6, 3.11).

Наиболее интересна корреляция в изменении  $L_{\perp}$  и  $\Delta n$  для разных сред, связанная с различием химической и электронной структуры образующих эти среды молекул. Для оптически-положительных (отрицательных) сред снижение  $\Delta n$  сопровождается снижением  $L_{\perp} > L_{\perp k} > 1/3$  (ростом  $L_{\perp} < L_{\perp k} < 1/3$ ), что отвечает изотропизации тензора  $L$ . Предельно высокие значения  $L_{\perp} \leq 0.5$  ( $L_{\perp} \geq 0.5$ ) получены здесь для планарно-ориентированных (одноосно-вытянутых) пленок сопряженных полимеров PFO (PPV). Малое, но выходящее за пределы ошибки используемого здесь метода, отличие значений  $L_{\perp} = 0.510\text{--}0.516$  от 0.5 для растянутых пленок PPV [12, 13] может быть связано с малой двусосностью пленок в плоскости  $XU$ , нормальной направлению вытяжки  $Z \parallel \mathbf{n}$  [56], вследствие неэквивалентности плоскости пленки  $XZ$  и перпендикулярной ей плоскости  $YZ$ . С одной стороны, значения  $L_{\perp}$  для сопряженных полимеров отвечают модели (1) с  $L_{\perp} \approx 0.5$  при  $l \gg D$  и обосновывают ее использование в теории электронных и оптических свойств данных объектов [13, 38, 39]. С другой стороны, ввиду токопроводящего характера сопряженных полимерных молекул при бесконечной длине цепи сопряжения и из-за того, что  $\mathbf{l} \parallel \mathbf{n}$ , должно выполняться равенство  $E_{\parallel}^{(loc)} = E_{\parallel}$ , отвечающее значению  $L_{\parallel} = 0$ . Величины  $L_{\parallel} > 0$  ( $L_{\perp} < 0.5$ ) для реальных сопряженных полимеров можно объяснить конечной длиной «конформационных субъединиц» [52], составляющих полимерную молекулу, и конечной цепью сопряжения мономерных звеньев, входящих в эти «субъединицы». Поэтому близость величин  $L_{\perp}$  для сопряженных полимеров PFO и PPV к рассчитанному по формуле (1) предельному значению может быть случайной.

Последовательное снижение  $\Delta n$  при переходе от смектиков  $Vm.n$ , BPh.4 (разд. 3.3) с цепью сильного  $\pi$ -электронного сопряжения молекулярных фрагментов к смектику МНРОВС (разд. 3.4) и ЖК-полимеру CLLCPz (разд. 3.5) с более слабым сопряжением фрагментов, и далее к липидной мембране и лэнгмюровским пленкам (разд. 3.1, 3.2) с отсутствием сопряжения молекулярных фрагментов сопровождается монотонным уменьшением величины  $L_{\perp}$  и приближением ее к 1/3. Это отвечает данным независимых спектральных методов по изотропизации тензора  $L$  для нематиков [57] и анизотропных полимерных пленок [58] при снижении  $\Delta n, \Delta \gamma$ . Здесь этот эффект установлен и для оптически-отрицательных сред. Причем для пленки PVA (разд. 3.9) с рекордно низкой величиной  $\Delta n$  высокая точность значений  $n_j(\lambda)$  позволила зафиксировать минимальное отличие  $L_{\perp} = 0.3319$  от 1/3 и предельное значение  $A_{lim} > 2$  в формуле (7).

Ввиду изложенного ясно, что использование современных моделей расчета  $L_j$ , не учитывающих особенности электронной структуры молекул (нелокальность молекулярной поляризуемости, распределение поляризуемости по молекулярному объему,  $\pi$ -электронное сопряжение фрагментов), не может привести к согласию рассчитанных значений  $L_{\perp}$  с экспериментальными. Так, значение  $L_{\perp} = 0.363$  для липидной мембраны POPC10 с  $h = 5.2$  нм (разд. 3.1) существенно отличается от величины  $L_{\perp} = 0.443$ , рассчитанной в работе [2] по формуле (1). Микроскопический расчет [23] компонент  $L_j$  для мембраны с  $h = 5.15$  нм, состоящей из гидрокарбоновых цепей, дает значение  $L_{\perp} = 0.498$  (табл. 2 работы [23]), близкое к  $L_{\perp} = 0.491$ , рассчитанному по (1) с  $D = 1$  нм [23], и приводит к соотношению  $\Delta n < 0$  вместо  $\Delta n > 0$  в эксперименте [1].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим ряд важных моментов. Предложенный оптический метод можно использовать для определения компонент  $L_j$  в одноосных молекулярных пленках различной природы с планарной или гомеотропной ориентацией оптической оси. Толщина пленки может варьироваться от нанометров до десятков микрон. Точность получаемых значений  $L_{\perp}$  определяется точностью измерения показателей преломления  $n_j(\lambda_i)$  при нескольких значениях  $\lambda_i$  в видимой области прозрачности и может достигать  $10^{-5}$ . В данной работе это впервые позволило выявить тонкие особенности изменения  $L_{\perp}$  при малом изменении концентрации примес-

ных молекул в липидной мембране, смене подложки для мультислойной лэнгмюровской пленки, двумерной кристаллизации смектических слоев при переходе SmA–SmB, изменении толщины свободно подвешенных пленок смектика А; установить универсальный характер связи (14) для одноосных ориентационно-упорядоченных молекулярных сред всех типов независимо от наличия, симметрии, масштаба (ближний или квазидальний) и размерности (одномерный смектический, двумерный дискотический) позиционного упорядочения молекул.

Связь (14), инвариантная относительно фазовых переходов нематик (холестерик)–SmA и SmA–SmB означает, что позиционное упорядочение молекул проявляется в компонентах  $L_j$  в результате изменения ориентационной упорядоченности молекул из-за связи смектического и гексатического параметров порядка с параметром ориентационного (нематического) порядка молекул. Экспериментальные значения  $L_{\perp}$  показывают неприменимость континуальных [1, 2, 32–34] и микроскопических [22–24, 26, 35] модельных подходов к расчету компонент  $L_j$ . Эти модели учитывают анизотропию трансляционного распределения молекул и их фрагментов, но оставляют произвольным выбор точно-поляризуемых субфрагментов и не принимают во внимание следующие факторы: нелокальность молекулярной поляризуемости и особенности ее распределения по молекулярному объему; наличие или отсутствие  $\pi$ -сопряжения молекулярных фрагментов; зависимость тензора молекулярной поляризуемости  $\gamma$  от фазового состояния среды; ограничение снизу на среднее значение  $\bar{\gamma}$ , связанное с наличием ориентационной упорядоченности (оптической анизотропии) среды. Важность этих факторов показывает обнаруженная здесь и характерная для всех исследованных объектов зависимость  $L_j(\Delta\gamma)$  от анизотропии  $\Delta\gamma$  молекулярной поляризуемости (двулучепреломления  $\Delta n$ ) при фиксированных температуре и ориентационной упорядоченности молекул.

Предложенный метод свободен от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных свойствах (величине  $\bar{\gamma}$  [27–29], силах осцилляторов молекулярных переходов [31, 41, 57]), лежащих в основе теоретических [27] и экспериментальных (спектральных [31, 41, 57]) методов определения компонент  $L_j$  в ЖК. Это важно для получения объективной информации о свойствах молекул и их изменении в анизотропной среде в процессе молекулярной самоорганизации. Так, следствием установленной здесь анизотропии  $\Delta f < 0$  ( $\Delta f > 0$ ) для оптически-положительных (отрицательных) пленок

является ограничение (17) на величину  $\bar{\gamma}$ . В то же время, модельные теории, исходящие из априорных предположений о величине  $\bar{\gamma}$ , не зависящей от фазового состояния ЖК или даваемой формулой (15), приводят к значению  $\Delta f > 0$  ( $\Delta f < 0$ ). В рамках рассматриваемого метода вместе со значениями  $L_{\perp}^{(m)}(T)$  определяются коэффициенты  $a_0$ – $a_m$  полинома (4), функции  $b(\lambda, T)$ ,  $d(\lambda, T)$  и  $\bar{\gamma}(\lambda, T)$ . Это позволяет контролировать тонкие особенности изменения  $\bar{\gamma}(\lambda, T)$  при изменениях ближнего и дальнего порядков молекул [30], состава пленки, свойств граничащей с пленкой среды.

В литературе весьма редки данные по дисперсии  $n_j(\lambda)$  для молекулярных пленок. Поэтому вне нашей работы остались объекты, для которых зависимости  $n_j(\lambda)$  неизвестны. Это гомеотропно-ориентированные, одноосные поверхностные слои жидкостей на границе с вакуумом [59] или подложкой [60], а также анизотропные мономолекулярные слои, адсорбированные на подложках. Эффекты локального поля в адсорбированных слоях рассматривались в большом числе теоретических работ (см. [61–63] и цитированную там литературу). Для свободно подвешенных пленок смектиков А и В достаточно полно изучены только зависимости  $n_{\perp}(\lambda, T)$  [64, 65]. Показанные здесь новые возможности рефрактометрии могут стимулировать ее развитие в повышении точности и расширении спектрального диапазона, а также применения к исследованию структуры и свойств природных самоорганизованных и искусственных молекулярных ансамблей в широком диапазоне масштабов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 27.1) и Междисциплинарных фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (проект 5).

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Den Engelsen, *Surface Sci.* **56**, 272 (1976).
2. Z. Salamon and G. Tollin, *Biophys. J.* **80**, 1557 (2001).
3. Л. М. Блинов, *УФН* **155**, 443 (1988); *Успехи химии* **52**, 1263 (1983).
4. J. D. Swalen, K. E. Rieckhoff, and M. Tacke, *Opt. Comm.* **24**, 146 (1978).
5. P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Univ. Press, New York (1993).

6. Т. М. Глушкова, С. А. Иванов, Д. Ф. Киселев, М. М. Фирсова, А. П. Штыркова, С. Г. Костромин, В. П. Шибяев, Вестник МГУ, сер. 3, физика, астрономия **36**, 33 (1995).
7. V. Cimrova, D. Neher, S. Kostromine, and Th. Bieringer, *Macromolecules* **32**, 8496 (1999).
8. J. D. Swalen, M. Tacke, R. Santo, and J. Fisher, *Opt. Comm.* **18**, 387 (1976).
9. J. D. Swalen, R. Santo, M. Tacke, and J. Fisher, *IBM J. Res. Dev.* **21**, 168 (1977).
10. А. Е. Грищенко, А. Н. Черкасов, *УФН* **167**, 269 (1997).
11. M. Campoy-Quiles, P. G. Etchegoin, and D. D. Bradley, *Phys. Rev. B* **72**, 045209 (2005).
12. M. Gally, F. Marabelly, and D. Comoretto, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201119 (2005).
13. C. Soci, D. Comoretto, F. Marabelly, and D. Moses, *Phys. Rev. E* **75**, 075204 (2007).
14. E. Charlet and E. Grelet, *Phys. Rev. E* **78**, 041707 (2008).
15. L. M. Heiden, *Phys. Rev. B* **38**, 3718 (1988).
16. G. Cnossen, K. E. Drabe, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **97**, 4512 (1992).
17. S. Schmidt and R. Reich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 589; 599 (1972).
18. R. Reich, R. Scheerer, and K. U. Sewe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 245 (1976).
19. L. M. Blinov, S. P. Palto, A. A. Udal'ev, and S. G. Yudin, *Thin Sol. Films* **179**, 351 (1989); *J. Mol. Electr.* **5**, 45 (1989).
20. D. McBranch, I. H. Campbell, and D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1175 (1995).
21. E. M. Aver'yanov, *Opt. Spectrosc.* **89**, 30 (2000); *Mol. Mater.* **12**, 305 (2000); **14**, 233 (2001).
22. S. Ohki, *J. Theor. Biol.* **19**, 97 (1968).
23. W.-T. Huang and D. G. Levitt, *Biophys. J.* **17**, 111 (1977).
24. R. W. Munn and M. M. Shabat, *J. Chem. Phys.* **99**, 10052; 10059 (1994).
25. K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 936 (1940).
26. M. Pietralla, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18**, 1717 (1980).
27. D. Krishnamurti and H. S. Subramanyam, *Mol. Cryst.-Liq. Cryst.* **31**, 153 (1975).
28. S. B. Hendricks and M. E. Jefferson, *J. Opt. Soc. Amer.* **23**, 299 (1933).
29. М. Ф. Вукс, *Опт. и спектр.* **20**, 644 (1966).
30. Е. М. Аверьянов, *ЖЭТФ* **135**, 194 (2009).
31. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптических жидких кристаллах*, Наука, Новосибирск (1999).
32. W. Kuhn and F. Grün, *Kolloid Zeitschr.* **101**, 248 (1942).
33. R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Pt. A-2*, **7**, 1021 (1969).
34. H. De Vries, *Colloid Polym. Sci.* **257**, 226 (1979).
35. S. D. Hong, C. Chang, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **13**, 1447 (1975).
36. A. Cunningham, G. R. Davies, and I. M. Ward, *Polymer* **15**, 743 (1974).
37. I. M. Ward, *Adv. Polym. Sci.* **66**, 81 (1985).
38. C. Cojan, G. P. Agrawal, and C. Flitzanis, *Phys. Rev. B* **15**, 909 (1977).
39. D. Comoretto, G. Dellepiane, G. F. Musso, R. Tubino, R. Dorsinville, A. Walser, and R. R. Alfano, *Phys. Rev. B* **46**, 10041 (1992).
40. Е. М. Аверьянов, *ЖК и их практ. использ.* № 4, 26 (2008).
41. Е. М. Аверьянов, В. А. Жуйков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов, *ЖЭТФ* **86**, 2111 (1984); *Кристаллография* **30**, 764 (1985).
42. Е. М. Аверьянов, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 381 (2009); *ЖК и их практ. использ.* № 2, 21 (2009).
43. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, *УФН* **152**, 449 (1987).
44. Е. И. Кац, *УФН* **142**, 99 (1984).
45. G. Pelzl and H. Sackmann, *Symp. Faraday Soc.* **5**, 68 (1971).
46. В. Г. Каменский, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **82**, 1507 (1982).
47. Е. И. Кац, В. В. Лебедев, *Кристаллография* **31**, 23 (1986); **33**, 687 (1988).
48. Y. Okumoto, M. Kimura, T. Akahane, N. Matsubashi, M. Yoshida, and T. Tadokoro, *Mol. Cryst.-Liq. Cryst.* **413**, 91 (2004).
49. R. Burzynski, P. N. Prasad, and F. E. Karasz, *Polymer* **31**, 627 (1990).

50. Е. М. Аверьянов, В. А. Гуняков, А. Я. Корец, О. Б. Аكوпова, Письма в ЖЭТФ **70**, 30 (1999); Опт. и спектр. **88**, 979 (2000).
51. В. Н. Цветков, *Жесткоцепные полимерные молекулы*, Наука, Ленинград (1986).
52. G. D. Scholes and G. Rumbles, Nature Mater. **5**, 683 (2006).
53. S. Diele, P. Brand, and H. Sackmann, Mol. Cryst.-Liq. Cryst. **16**, 105 (1972).
54. W. M. V. Wan, N. C. Greenham, and R. H. Friend, J. Appl. Phys. **87**, 2542 (2000).
55. S. Chandrasekhar and N. V. Madhusudana, J. de Phys. (Fr.) Colloq. C4 **30**, C4-24 (1969).
56. R. J. Samuels, J. Appl. Polym. Sci. **26**, 1383 (1981).
57. Е. М. Аверьянов, В. М. Муратов, В. Г. Румянцев, ЖЭТФ **88**, 810 (1985).
58. E. M. Aver'yanov, Mol. Cryst.-Liq. Cryst. **222**, 165 (1992).
59. В. А. Кизель, *Отражение света*, Наука, Москва (1973).
60. Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, *Смачивающие пленки*, Наука, Москва (1984).
61. P. Ye and Y. R. Shen, Phys. Rev. B **28**, 4288 (1983).
62. R. W. Munn, J. Chem. Phys. **101**, 8159 (1994).
63. М. И. Рязанов, А. А. Тищенко, ЖЭТФ **130**, 621 (2006).
64. R. Jaquet and F. Schneider, Phys. Rev. E **74**, 011708 (2006).
65. Е. М. Аверьянов, ЖК и их практ. использ. № 4, 5 (2007).