

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов**МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИФЕНИЛ-ХИНОКСАЛИНОВ С ПЛОСКОСТНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,
 Академгородок, д. 50, строение 38, 660036 Красноярск, Россия.
 E-mail: aver@iph.krasn.ru

Для одноосных тонких пленок двух производных полифенилхиноксалинов с плоскостной ориентацией макромолекул исследована связь показателей преломления n_j с параметрами поляризуемости Γ {компонентами γ_j , средним значением $\bar{\gamma} = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$, анизотропией $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ } двуосного мономерного звена полимерной цепи при поляризациях световой волны вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси, которая перпендикулярна плоскости пленки. В компонентах $f_j = 1 + L_j(n_j^2 - 1)$ тензора локального поля значения компонент L_j тензора Лоренца получены с использованием экспериментальных зависимостей $n_j(\lambda)$ от длины световой волны λ . Показано, что для исследованных пленок с малым двулучепреломлением $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ модельные тензоры f_j , широко используемые для полимерных пленок, приводят к существенно заниженным значениям $\delta\gamma$ и искажению дисперсии $\Gamma(\lambda)$. Впервые отмечено, что для двуосных мономерных звеньев с двумя параметрами одноосного ориентационного порядка (S, G) и двумя типами анизотропии поляризуемости ($\Delta\gamma, \Delta\gamma'$) связь $\Delta n \propto \delta\gamma = S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2$ может приводить к равенству $\Delta n = 0$ при $S \neq 0, G \neq 0$. Выявлены молекулярные и структурные особенности реализации состояния пленки с $\Delta n = 0$.

Ключевые слова: оптические свойства, тонкие пленки, производные полифенилхиноксалинов, молекулярная поляризуемость.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.48

Е. М. Aver'yanov**MOLECULAR-OPTICAL ANISOTROPY OF POLY(PHENYLQUINOXALINE) THIN FILMS WITH IN-PLANE ORIENTATION OF MACROMOLECULES**

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,
 50 Akademgorodok, building № 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia.
 E-mail: aver@iph.krasn.ru

For the uniaxial thin films of two poly(phenylquinoxaline) derivatives with in-plane orientation of macromolecules, the relationship between refractive indices n_j and polarizability parameters Γ {components γ_j , mean value $\bar{\gamma} = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$, anisotropy $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ } of the biaxial monomer unit of the polymer chain for the light-wave polarization along ($j = \parallel$) and across ($j = \perp$) the optical axis which is perpendicular to the film plane, was investigated. In the local-field tensor components $f_j = 1 + L_j(n_j^2 - 1)$, the Lorentz-tensor components values (L_j) were obtained using the experimental dependences of $n_j(\lambda)$ on the light wavelength λ . The model tensors f_j , which are widely used for polymer films, lead to essentially understated values of $\delta\gamma$ and distortion of the dispersion $\Gamma(\lambda)$ for the investigated films with low birefringence $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. It was observed for the first time, that for biaxial monomer units with two parameters of uniaxial orientational order (S, G) and two types of the polarizability anisotropy ($\Delta\gamma, \Delta\gamma'$) the relation $\Delta n \propto \delta\gamma = S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2$ can lead to the equality $\Delta n = 0$ at $S \neq 0, G \neq 0$. Molecular and structural peculiarities required for realization of the film state with $\Delta n = 0$ were established.

Key words: optical properties, thin films, poly(phenylquinoxaline) derivatives, molecular polarizability.

Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) являются общей моделью анизотропных низко- и высокомолекулярных ансамблей различной природы. Применение методов физики ЖК к описанию подобных систем способствует более глубокому пониманию их свойств. Актуальным примером таких систем являются тонкие анизотропные пленки обычных и сопряженных (проводящих) полимеров. На практике чаще используются одноосные пленки на изотропной подложке с оптической осью \mathbf{n} , нормальной к подложке. В области прозрачности подобная пленка характеризуется показателями преломления n_j и компонентами $\varepsilon_j = n_j^2$ тензора диэлектрической проницаемости для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оси \mathbf{n} . Такие пленки получают при центробежном растекании капли раствора полимера по поверхности вращающейся подложки (*spin coating*), выравниванием гелевого раствора полимера по поверхности подложки специальным скребком (*the doctor blading technique*), нанесением раствора полимера на подложку (*drop casting*) с последующим испарением растворителя и другими методами.

Физика полимеров исходит из наличия иерархии уровней ориентационной упорядоченности мономерных звеньев полимерной цепи относительно \mathbf{n} [1]: статистически-одноосной внутримолекулярной упорядоченности продольных осей \mathbf{l}_m одноосных мономерных звеньев макромолекулы относительно межконцевого вектора \mathbf{l} той же макромолекулы и статистически-одноосной упорядоченности векторов \mathbf{l} макромолекул относительно \mathbf{n} . Предполагается также [2], что в аморфном состоянии пленки жесткоцепные макромолекулы сопряженного полимера состоят из относительно коротких линейных фрагментов – конформационных субъединиц разного сорта α , которые отличаются длиной l_α (числом входящих в них мономерных звеньев, связанных сопряжением) и ориентацией своих продольных осей \mathbf{l}_α относительно \mathbf{l} и \mathbf{n} .

Эти представления использовались ранее [3] для описания оптических свойств анизотропных пленок сопряженных полимеров. Для пленок, толщина которых меньше диаметра статистического клубка нежесткой полимерной молекулы в растворе, макромолекулы нельзя считать одноосными и необходимо учитывать ориентационную упорядоченность осей \mathbf{l}_α конформационных субъединиц относительно \mathbf{n} [3]. Тенденция усложнения химической структуры мономерных звеньев обычных и

сопряженных полимеров [3–5] проявляется в существенных эффектах двuosности тензора поляризуемости мономерного звена. Незначительное изменение структуры звена и соотношения компонент его поляризуемости при латеральном замещении отдельных атомов может изменить величину и знак двупреломления пленки $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ [5]. Двuosность поляризуемости мономерного звена требует адекватного учета статистической упорядоченности полимерных звеньев пленки относительно \mathbf{n} с использованием представлений физики одноосных ЖК с двuosными молекулами [6, 7].

В настоящей работе развит новый подход к оптическим свойствам анизотропных полимерных пленок с учетом эффектов двuosности мономерных звеньев полимерной цепи. В рамках этого подхода значения n_j , Δn для пленки определяются компонентами γ_{ii} тензора поляризуемости γ мономерного звена в его собственной системе координат и компонентами S_{ii} матрицы ориентационного порядка Заупе [6] для мономерных звеньев. Данный подход позволяет избежать деталей надзвеньевой структуры полимерной цепи и связанных с ней дополнительных предположений [1, 2]. Полученные результаты количественно проиллюстрированы для одноосных пленок двух производных полифенилхиноксалинов [4]. Известные зависимости $n_j(\lambda)$ от длины световой волны λ в видимой области прозрачности этих пленок [4] впервые позволили сравнить средние компоненты γ_j тензора поляризуемости γ мономерного звена, найденные с экспериментальными [8] и известными модельными параметрами локального поля.

Результаты и обсуждение

Двупреломление пленки и упорядоченность мономерных звеньев макромолекул. В области прозрачности одноосной полимерной пленки компоненты $\varepsilon_j(\omega)$ даются выражением [7]

$$\varepsilon_j(\omega) - 1 = 4\pi N f_j(\omega) \gamma_j(\omega), \quad (1)$$

где N – число мономерных звеньев в единице объема пленки. Компоненты

$$f_j(\omega) = 1 + L_j[\varepsilon_j(\omega) - 1] \quad (2)$$

тензора локального поля связывают локальное поле $E_j^{(l)}(\omega) = f_j(\omega)E_j(\omega)$ световой волны, действующее на мономерное звено, с макроскопическим полем $E_j(\omega)$ световой волны в пленке. Компоненты L_j ($L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$) тензора Лоренца, подлежащие определению из экспериментальных данных, зависят от температуры пленки и ориентационной упорядоченности мономерных звеньев относительно \mathbf{n} .

Компоненты $\gamma_i(\omega)$ тензора поляризуемости мономерного звена, усредненные по ориентациям звеньев пленки, имеют вид

$$\gamma_{\parallel} = \bar{\gamma} + 2\delta\gamma/3, \quad \gamma_{\perp} = \bar{\gamma} - \delta\gamma/3, \quad (3)$$

где $\bar{\gamma} = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$, $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$. Введем величины $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, $Q = \Delta\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$. Из (1)–(3) следует связь [7, 8]:

$$\delta\gamma = \bar{\gamma} Q(1 + \sigma), \quad (4)$$

где σ – поправка на анизотропию $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$. Из (4) следует, что знак усредненной анизотропии мономерного звена пленки $\delta\gamma \propto Q \propto \Delta\varepsilon = \Delta n(n_{\parallel} + n_{\perp})$ совпадает со знаком Δn .

Величина $\delta\gamma$ дается выражением

$$\delta\gamma = \sum_{p,q} S_{pq} \gamma_{pq}. \quad (5)$$

Компоненты γ_{pq} тензора γ и матрицы ориентационного порядка Заупе [6]

$$S_{pq} = \langle 3\cos\theta_{pn}\cos\theta_{qn} - \delta_{pq} \rangle / 2 \quad (6)$$

относятся к произвольной системе координат, связанной с мономерным звеном, θ_{pn} – угол между осью p и \mathbf{n} , скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение по всем мономерным звеньям пленки. Собственные системы координат матриц γ_{pq} и S_{pq} , в которых эти матрицы диагональны, совпадают для двuosных мономерных звеньев с точечной группой симметрии не ниже, чем D_{2h} , C_{2v} или D_2 . Для менее симметричных мономерных звеньев собственные системы матриц γ_{pq} и S_{pq} различны. При известной химической структуре мономерного звена можно рассчитать компоненты γ_{pq} в произвольной системе координат, найти ориентацию осей ($i = x, y, z$) собственной системы тензора γ и компоненты γ_{ii} . Поэтому в качестве системы координат мономерного звена выберем собственную систему тензора γ , в которой $\gamma_{pq} = \gamma_{ii}\delta_{ip}\delta_{iq}$ и формула (5) имеет вид

$$\delta\gamma = \sum_i S_{ii} \gamma_{ii}. \quad (7)$$

В качестве оси z собственной системы тензора γ выберем ту, которая образует меньший угол с осью, связывающей центры тяжести соседних звеньев цепи, и используем обозначения:

$$S = S_{zz}, \quad G = S_{xx} - S_{yy} = 3\langle \sin^2\theta_{zn}\cos 2\psi \rangle / 2, \\ \Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy})/2, \quad \Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}. \quad (8)$$

Здесь ψ – угол между осью x мономерного звена и проекцией \mathbf{n} на плоскость xu . Ориентационная упорядоченность мономерных звеньев пленки относительно \mathbf{n} описывается двумя параметрами порядка: S дает степень упорядоченности осей z мономерных звеньев относительно \mathbf{n} , G характеризует упорядоченность плоскостей xz мономерных звеньев относительно плоскостей zn . При $G > 0$ ($G < 0$) плоскости xz мономерных звеньев ориентиро-

ваны преимущественно параллельно (перпендикулярно) плоскостям zn . Для мономерных звеньев с точечной группой симметрии не ниже, чем D_{2h} , C_{2v} или D_2 , величина G является мерой двuosности диагональной матрицы S_{ii} . При свободном вращении мономерных звеньев вокруг их осей z имеем $G = 0$. Как и для двuosных молекул, в одноосных ЖК [7] величина G весьма чувствительна к изменению структуры ближнего координационного окружения мономерных звеньев. Использование $\sum_i S_{ii} = 0$ и выражений (8) в формуле (7) дает

$$\delta\gamma = S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2. \quad (9)$$

Величина и знак $\delta\gamma$ (Δn) определяются соотношением слагаемых, знаки которых могут совпадать или различаться в зависимости от области изменения параметров S и G .

Ориентационный треугольник. На координатной плоскости (S, G) область изменения параметров S, G для двuosных структурных элементов одноосной среды (в данной статье – мономерных звеньев полимерной пленки) ограничена ориентационным треугольником, показанным на рисунке.

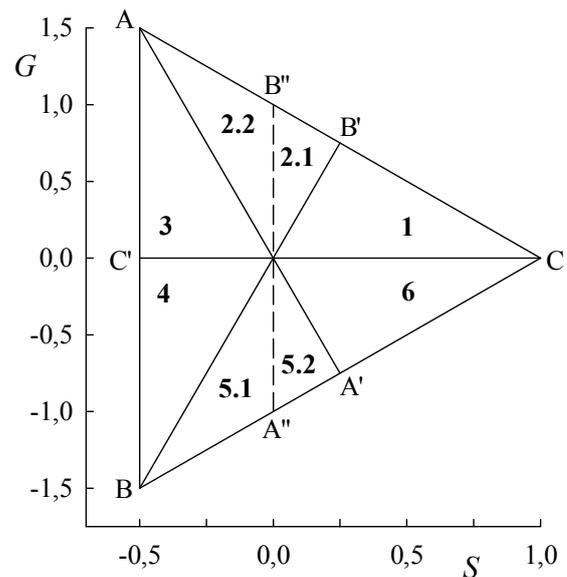


Рис. Ориентационный треугольник, ограничивающий область изменения параметров порядка S и G для двuosных структурных элементов одноосной среды

Fig. The orientational triangle restricting the range of variation of the order parameters S and G for biaxial structural units of an uniaxial medium

Ориентационный треугольник состоит из шести секторов 1–6. Переходы 1→3→5 (2→4→6) соответствуют циклической перестановке $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ осей системы координат структурного элемента

пленки. Смежные секторы 1–2, 3–4, 5–6 (1–6, 2–3, 4–5) связаны, соответственно, перестановками $x \leftrightarrow z$, $x \leftrightarrow y$, $y \leftrightarrow z$ ($x \leftrightarrow y$, $y \leftrightarrow z$, $x \leftrightarrow z$). Зеркальное отражение секторов относительно оси C–C' при переходах 1–6, 2–5, 3–4 отвечает замене $x \leftrightarrow y$ и смене знаков G , $\Delta\gamma'$ при фиксированных S , $\Delta\gamma$. Значения S_{ii} , G в отдельных точках и на линиях ориентационного треугольника даны в табл. 1. Линии C–C', A–A' и B–B' соответствуют одноосным состояниям матрицы S_{ij} со структурными элементами, имеющими дискообразную форму в плоскостях xy , yz и xz , соответственно. На линиях B–C, A–C и A–B изменение ориентационной упорядоченности структурных элементов обусловлено их поворотами, соответственно, вокруг осей x , y и z , параллельных плоскости пленки. На линии A''–B'' ориентационного треугольника с $\langle \cos^2\theta_{zn} \rangle = 1/3$, $S = 0 = S_{xx} + S_{yy}$ точке A'' (B'') соответствует ориентация осей x (y) всех структурных элементов параллельно плоскости пленки. В точке 0 ($S = G = 0$) выполняется $\langle \cos^2\theta_{in} \rangle = 1/3$ для осей i (x , y , z) структурных элементов.

Таблица 1. Значения параметров порядка S_{ii} , G в точках и на линиях ориентационного треугольника

Table 1. The values of the order parameters S_{ii} and G in the points and on the lines of the orientational triangle

Points and lines	S_{xx}	S_{yy}	$S_{zz} = S$	$S_{xx} - S_{yy} = G$
A	1	-1/2	-1/2	3/2
B	-1/2	1	-1/2	-3/2
C	-1/2	-1/2	1	0
A'	-1/2	1/4	1/4	-3/4
B'	1/4	-1/2	1/4	3/4
C'	1/4	1/4	-1/2	0
B–C	-1/2	$1 \div (-1/2)$	$-1/2 \div 1$	$S - 1$
A–C	$1 \div (-1/2)$	-1/2	$-1/2 \div 1$	$1 - S$
A–B	$1 \div (-1/2)$	$-1/2 \div 1$	-1/2	$2S_{xx} - 1/2$
C–C'	S_{yy}	$-S_{zz}/2$	$1 \div (-1/2)$	0
A–A'	$-2S_{yy}$	S_{zz}	$-1/2 \div 1/4$	$-3S$
B–B'	$-1/2 \div 1$	$-2S_{xx}$	S_{xx}	$3S$
A''–B''	$-1/2 \div 1/2$	$-S_{xx}$	0	$-1 \div 1$

Для термодинамически равновесных самоорганизованных одноосных каламитных нематиков с двуосными молекулами, термодинамическая устойчивость которых определяется анизотропными дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями, актуален сектор 1 ориентационного треугольника [7], поскольку в молекулярно-статистической теории среднего поля для таких

нематиков анизотропная часть внутренней энергии $U_a \propto (\delta\gamma)^2$ [9]. При этом знак $S > 0$ совпадает со знаком $\Delta\gamma$ и не зависит от знака $\Delta\gamma'$, который совпадает со знаком G [9]. Так что равенство $\delta\gamma = 0$ возможно при $S = G = 0$ в изотропной фазе.

Уравнение состояния оптически-изотропной пленки. Нет веских оснований считать, что пропорциональность $U_a \propto (\delta\gamma)^2$ присуща тонким молекулярным и полимерным пленкам на подложке, полученным в неравновесных условиях (напыление, испарение растворителя и т.п.) или в результате механических (деформация, центрифугирование и т.п.), тепловых и полевых воздействий. Поэтому для структурно-одноосных пленок знаки величин S и $\Delta\gamma$ (G и $\Delta\gamma'$) могут различаться. Из-за спектральной дисперсии компонент $\gamma_{ii}(\lambda)$ значения $\Delta\gamma$, $\Delta\gamma'$ зависят от λ . Уравнению $\delta\gamma(\lambda, S, G) = 0$ отвечают зависимости $G(S)$ в виде прямых

$$G = -\kappa(\lambda)S, \quad \kappa = 2\Delta\gamma/\Delta\gamma', \quad (10)$$

пересекающихся в точке 0. Условие $\delta\gamma(\lambda, S, G) = \Delta\epsilon(\lambda) = 0$ в оптической области прозрачности не гарантирует условий $\Delta\epsilon(\omega, S, G) = 0$ и $\Delta\epsilon_{st}(S, G) = 0$ для высокочастотной $\epsilon(\omega)$ и статической ϵ_{st} диэлектрических проницаемостей пленки при тех же значениях S , G .

Рассмотрим ограничения, налагаемые знаками параметров S , G в (10) на знаки величин $\Delta\gamma$, $\Delta\gamma'$ и компоненты γ_{ii} внутри секторов ориентационного треугольника, а также найдем экстремальные значения величин S , G на внешних границах этих секторов при заданном значении κ . В каждом из секторов 1, 4 одинаковый знак параметров S , G диктует условие $\kappa < 0$. Учет данных табл. 1 для этих секторов налагает ограничения $0 < |\kappa| \leq 3$ при следующих возможных соотношениях

$$\Delta\gamma > 0, \quad \Delta\gamma' < 0, \quad \gamma_{yy} \geq (\gamma_{xx} + \gamma_{zz})/2, \quad (11)$$

$$\Delta\gamma < 0, \quad \Delta\gamma' > 0, \quad \gamma_{yy} \leq (\gamma_{xx} + \gamma_{zz})/2. \quad (12)$$

При заданном κ в (10) границе B'–C сектора 1 отвечают значения

$$S_{max} = 1/(1 + |\kappa|), \quad G_{max} = |\kappa|/(1 + |\kappa|), \quad (13)$$

а на границе B–C' сектора 4 имеем $G_{min}(\kappa) = -|\kappa|/2$.

Для области 2.1 сектора 2 (области 5.1 сектора 5) при одинаковом знаке величин S , G в (10) должно быть $\kappa < 0$. Из табл. 1 для этих областей следует $|\kappa| \geq 3$ и возможные выражения

$$\Delta\gamma > 0, \quad \Delta\gamma' < 0, \quad \gamma_{yy} \leq (\gamma_{xx} + \gamma_{zz})/2, \quad (14)$$

$$\Delta\gamma < 0, \quad \Delta\gamma' > 0, \quad \gamma_{yy} \geq (\gamma_{xx} + \gamma_{zz})/2. \quad (15)$$

При заданном κ в (10) значения $S_{max}(\kappa)$, $G_{max}(\kappa)$ на границе B'–B'' области 2.1 даются формулами (13), а на границе B–A'' области 5.1 имеем

$$S_{min} = 1/(1 - |\kappa|), \quad G_{min} = |\kappa|/(1 - |\kappa|). \quad (16)$$

Для области **2.2** сектора **2** (области **5.2** сектора **5**) с параметрами S , G разного знака из (10) следует условие $\kappa > 0$. Учет данных табл. 1 для этих областей дает $\kappa \geq 3$ и возможные соотношения

$$\Delta\gamma > 0, \quad \Delta\gamma' > 0, \quad \gamma_{xx} \leq (\gamma_{yy} + \gamma_{zz})/2, \quad (17)$$

$$\Delta\gamma < 0, \quad \Delta\gamma' < 0, \quad \gamma_{xx} \geq (\gamma_{yy} + \gamma_{zz})/2. \quad (18)$$

На линии $A''-B''$ при $S = 0$ и $G \neq 0$ условие $\delta\gamma = 0$ возможно в случае $\Delta\gamma' = 0$. При заданном κ в (10) границе $A-B''$ области **2.2** отвечают величины

$$S_{min} = 1/(1 - \kappa), \quad G_{max} = \kappa/(\kappa - 1), \quad (19)$$

а границе $A'-A''$ области **5.2** – значения

$$S_{max} = 1/(1 + \kappa), \quad G_{min} = -\kappa/(1 + \kappa). \quad (20)$$

Внутри каждого из секторов **3**, **6** параметры S , G имеют разные знаки, и в (10) должно быть $\kappa > 0$. Для этих секторов учет данных табл. 1 дает $\kappa \leq 3$ и следующие возможные выражения

$$\Delta\gamma > 0, \quad \Delta\gamma' > 0, \quad \gamma_{xx} \geq (\gamma_{yy} + \gamma_{zz})/2, \quad (21)$$

$$\Delta\gamma < 0, \quad \Delta\gamma' < 0, \quad \gamma_{xx} \leq (\gamma_{yy} + \gamma_{zz})/2. \quad (22)$$

При фиксированном κ в (10) границе $A-C'$ сектора **3** отвечает значение $G_{max}(\kappa) = \kappa/2$, а на границе $A'-C$ сектора **6** величины $S_{max}(\kappa)$, $G_{min}(\kappa)$ даются формулами (20).

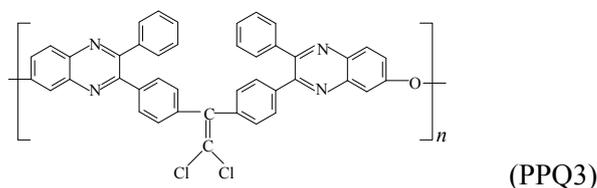
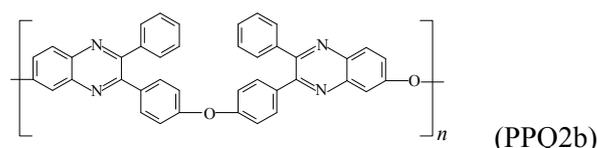
Таким образом, при $|\kappa| \ll 1$, $|\kappa| \approx 3$ и $|\kappa| \gg 1$ точки $G(S)$, отвечающие уравнению (10), лежат на прямых, проходящих через точку $S = G = 0$ и близких, соответственно, к линиям $C-C'$, $B-B'$ ($A-A'$) и $A''-B''$ ориентационного треугольника. Учет связи $2\Delta\gamma = 3(\gamma_{zz} - \bar{\gamma})$ дает дополнительные соотношения между γ_{ii} и $\bar{\gamma}$. Наличие экспериментальных или теоретических значений $\gamma_{ii}(\lambda)$ для структурных элементов пленки позволяет использовать выражения (11)–(22) для установления: секторов ориентационного треугольника, в которых возможно выполнение (10) при данном значении λ ; экстремальных значений $S_{ext}(\kappa)$ и $G_{ext}(\kappa)$, отвечающих оптической изотропии пленки в этих секторах.

Магнитно-изотропное состояние пленки.

При наличии анизотропии компонент μ_{ii} тензора μ диамагнитной поляризуемости структурных элементов пленки можно управлять ориентационной упорядоченностью этих элементов и значениями S , G для одноосной пленки за счет изменения магнитного поля $H \parallel n$. В практическом отношении могут представлять интерес состояния с $\delta\mu(S, G) = 0$. Условия их реализации даются выражениями (10)–(22) с заменой $\gamma \rightarrow \mu$. Собственные системы координат тензоров γ и μ совпадают для структурных элементов с точечной группой симметрии не ниже, чем D_{2h} , C_{2v} или D_2 , и различаются для менее сим-

метричных структурных элементов. Поскольку соотношение компонент μ_{ii} отличается от соотношения компонент $\gamma_{ii}(\lambda)$, то для одной и той же пленки при $\delta\gamma(\lambda, S, G) = 0$ может быть $\delta\mu(S, G) \neq 0$ и наоборот.

Объекты исследования. В качестве них были выбраны тонкие полимерные пленки двух производных полифенилхиноксалинов с показанной ниже химической структурой мономерных звеньев полимерной цепи и авторской аббревиатурой названий [4].



Известные значения γ_{ii} [4] для наиболее стабильной конформации этих мономерных звеньев рассчитаны квантово-химическими методами и отвечают пределу $\lambda \rightarrow \infty$. Для звена PPQ2b величины $\gamma_{xx} = 50,44$, $\gamma_{yy} = 56,48$ и $\gamma_{zz} = 110,54 \text{ \AA}^3$ дают $\Delta\gamma = 57,08 \text{ \AA}^3$, $\Delta\gamma' = -6,04 \text{ \AA}^3$, $\kappa = -18,9$. При данном выборе осей мономерного звена состояние пленки с $\Delta n = \delta\gamma = 0$ может реализоваться в области **2.1** ориентационного треугольника при $S, G > 0$ или в области **5.1** при $S, G < 0$. Для области **2.1** формулы (13) дают $S_{max} = 0,05$ и $G_{max} = 0,95$, а для области **5.1** из формул (16) следует $S_{min} = -0,056$ и $G_{min} = -1,056$. При замене осей $x \leftrightarrow y$ системы координат мономерного звена смена знаков $\Delta\gamma'$ и κ приводит к тому, что состояние пленки с $\Delta n = \delta\gamma = 0$ может реализоваться в области **2.2** при $S < 0$, $G > 0$ или в области **5.2** при $S > 0$, $G < 0$. Для области **2.2** формулы (19) дают $S_{min} = -0,056$ и $G_{max} = 1,056$, а для области **5.2** из формул (20) следует $S_{max} = 0,05$ и $G_{min} = 0,95$. Таким образом, замена осей $x \leftrightarrow y$ системы координат мономерного звена не изменяет значений S_{max} , S_{min} и сопровождается заменой $G_{max} \leftrightarrow -G_{min}$. Те же выводы следуют из анализа значений $\gamma_{xx} = 59,68$, $\gamma_{yy} = 65,73$ и $\gamma_{zz} = 110,21 \text{ \AA}^3$ для мономерного звена полимера PPQ3, которые дают $\Delta\gamma = 47,50 \text{ \AA}^3$, $\Delta\gamma' = -6,05 \text{ \AA}^3$, $\kappa = -15,7$ и малое отличие экстремальных значений S , G на внешних границах секторов **2.1** и **5.1** от аналогичных значений для PPQ2b. Для обеих пленок с $|\kappa| \gg 1$ в

области $\lambda \rightarrow \infty$ точки $G(S)$, отвечающие уравнению (10), лежат на прямых, близких к линии А''-В'' ориентационного треугольника.

Анизотропия тензоров L, f и значения γ_j . Для анизотропных пленок PPQ2b и PPQ3 толщиной 150 и 175 нм, полученных методом центрифугирования (*spin coating*) на изотропных кварцевых подложках, известны величины n_j [4], измеренные при комнатной температуре методами волноводной спектроскопии при нескольких реперных значениях λ_q (0,532; 0,6328; 0,980 и 1,064 мкм) в видимой области прозрачности. Они аппроксимируются формулой [4]

$$n_j^2(\lambda) = n_\infty^2 + q/(\lambda^2 - \lambda_j^2), \quad (23)$$

параметры которой для обеих пленок и поляризации j даны в работе [4]. Это позволило рассчитать величины n_j при дополнительных реперах $\lambda_q = 0,570$ и $0,745$ мкм. Значения $n_j(\lambda_q)$ для пленок PPQ2b и PPQ3 приведены ниже в табл. 2 и 3.

Величины $n_j(\lambda_q)$ можно использовать для определения компонент L_j тензора Лоренца методом [8] и последующего определения компонент γ_j по формулам (1), (2). Для обеих пленок с $\Delta n \propto \delta\gamma < 0$ определение компонент $L_\perp, L_\parallel = 1 - 2L_\perp$ сводится к следующей процедуре. Используются параметры $\bar{\epsilon}, Q_d = -Q$ и величины

$$r_{0d} = 1 - \frac{2Q_d^2(\bar{\epsilon} - 1)}{3(3 - Q_d)(\bar{\epsilon} + 2)}, \quad d = \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\epsilon} + 2)} - r_{0d},$$

$$d_1 = \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}, \quad d_2 = d_1[(6 - Q_d)/Q_d]^2, \quad (24)$$

зависящие от температуры T и λ . При $L_\parallel + 2L_\perp = 1$ искомое значение $L_\perp(T)$ дается выражением [8]

$$L_\perp = L_{\perp k} + \{(\bar{\epsilon} + 2)/[12(\bar{\epsilon} - 1)]\} \times \{(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2}\}. \quad (25)$$

Равенство $L_\perp = L_{\perp k} = (3 - 2Q_d)/[3(3 - Q_d)]$ отвечает условиям $d = \Delta f = (L_{\perp k} - L_\perp)(\bar{\epsilon} - 1)(3 - Q_d) = 0$, причем знаки величин d и Δf противоположны. Функция $d(\lambda, T)$ зависит от неизвестной функции $\bar{\gamma}(\lambda, T)$.

При известных значениях $n_j(\lambda_q, T)$ ($q = 1 - p$) в видимой области изменение $d(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$d(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (26)$$

Величина $L_\perp(T)$ не зависит от λ и температуре T отвечают $m + 2$ неизвестных $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$. Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (25), каждое из которых соответствует одному из значений λ_q .

Для пленки PPQ2b использование величин $n_j(\lambda_q)$ из табл. 2 в системе шести уравнений (25) для полного набора реперов λ_q дает два физических решения $L_\perp^{(4)} = 0,30786$ и $0,30788$, с учетом которых имеем $L_\perp = 0,3079$. Для каждого из шести сочетаний по пять реперов λ_i из набора λ_q аналогичная процедура дает одно физическое значение $L_\perp^{(3)}$. Средняя по ним величина $\langle L_\perp^{(3)} \rangle = 0,3083 \pm 0,0064$ согласуется с $L_\perp^{(4)}$.

Для пленки PPQ3 использование значений $n_j(\lambda_q)$ из табл. 3 в рамках аналогичной процедуры дает физические решения $L_\perp^{(4)} = 0,30305$ и $0,31345$, с учетом которых имеем $L_\perp = 0,3132$. Шесть сочетаний по пять реперов λ_i из набора λ_q дают шесть значений $L_\perp^{(3)}$ и среднее значение $\langle L_\perp^{(3)} \rangle = 0,3130 \pm 0,0003$, которое совпадает с $L_\perp^{(4)}$. Соответствие величин $L_\perp^{(4)}$ и $\langle L_\perp^{(3)} \rangle$ свидетельствует о корректности их определения для обеих пленок. Приближение L_\perp к $1/3$ при переходе от пленки PPQ2b к пленке PPQ3 отвечает эффекту изотропизации тензора \hat{L} при изменении химической структуры мономерного звена с одновременным снижением величин $\Delta\gamma$ и $|\Delta n|$ [3, 7, 8].

Экспериментальные значения $L_\perp = 0,3079$ и $0,3132$ для пленок PPQ2b и PPQ3 отвечают неравенствам $L_\perp < L_{\perp k} < 1/3, \Delta f > 0$ и $d < 0$, как и для других одноосных молекулярных и полимерных сред различной природы с $\Delta n < 0$ [3, 8]. Используя параметр $A = (L_\perp - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$, величину Δf можно представить в виде

$$\Delta f = Q_d(\bar{\epsilon} - 1)(A - 1)/3. \quad (27)$$

Для сред с $\Delta n < 0$ коэффициент σ в (4) дается выражением [8]

$$\sigma = \frac{\Delta f(3 - 2Q_d)(9 - Q_d^2)}{Q_d[3(3 - Q_d)(\bar{\epsilon} + 2)r_{0d} + \Delta f(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)]}. \quad (28)$$

Из формул (27), (28) следует совпадение знаков Δf и σ , поскольку $2Q_d \ll 3$.

В отличие от экспериментальных значений L_j , получаемых из спектральных [7] или оптических данных [3, 8], в литературе по ЖК, анизотропным молекулярным и полимерным средам бытуют произвольные представления о свойствах тензоров \hat{L}, \hat{f} и $\hat{\gamma}$, которые ведут к нефизическим следствиям из спектральных и оптических данных [7]. Рассмотрим результаты использования этих представлений для пленок PPQ2b, PPQ3 с малыми значениями $\Delta n < 0$.

Таблица 2. Показатели преломления n_j [4] для полимерной пленки PPQ2b и коэффициенты σ (28), σ_H (32), σ^* (34) при длинах световой волны λ_q (мкм)

Table 2. Refractive indices n_j [4] for the polymer film PPQ2b and coefficients σ (28), σ_H (32), σ^* (34) at the light wavelengths λ_q (μm)

λ_q	$n_{ }$	n_{\perp}	σ	$-\sigma_H$	$-\sigma^*$
0,532	1,719	1,778	0,4860	0,2291	0,4023
0,570	1,704	1,760	0,5080	0,2248	0,3957
0,633	1,688	1,741	0,5304	0,2201	0,3885
0,745	1,672	1,720	0,5927	0,2151	0,3810
0,980	1,655	1,700	0,6216	0,2101	0,3733
1,064	1,652	1,697	0,6158	0,2093	0,3719

Таблица 3. Показатели преломления n_j [4] для полимерной пленки PPQ3 и коэффициенты σ (28), σ_H (32), σ^* (34) при длинах световой волны λ_q (мкм)

Table 3. Refractive indices n_j [4] for the polymer film PPQ3 and coefficients σ (28), σ_H (32), σ^* (34) at the light wavelengths λ_q (μm)

λ_q	$n_{ }$	n_{\perp}	σ	$-\sigma_H$	$-\sigma^*$
0,532	1,731	1,773	0,6005	0,2303	0,4051
0,570	1,717	1,756	0,6492	0,2262	0,3989
0,633	1,700	1,737	0,6707	0,2214	0,3916
0,745	1,682	1,716	0,7231	0,2161	0,3834
0,980	1,665	1,697	0,7517	0,2113	0,3759
1,064	1,662	1,693	0,7801	0,2003	0,3744

Формула Вукса [10]

$$f_j = f_V = (\bar{\epsilon} + 2)/3 \quad (29)$$

следует из (2) при значениях $L_{jV} = (\bar{\epsilon} - 1)/[3(\epsilon_j - 1)]$, которые дают $(L_{||V} + 2L_{\perp V}) > 1$ и не удовлетворяют соотношению (25). Формуле (29) отвечают $\Delta f_V = \sigma_V = 0$ и связь $\delta\gamma_V = \bar{\gamma}_H Q$, где величина

$$\bar{\gamma}_H = 3(\bar{\epsilon} - 1)/[4\pi N(\bar{\epsilon} + 2)] \quad (30)$$

была произвольно предложена ранее [11] в качестве $\bar{\gamma}$. Формула для d (24) дает связь

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H (r_{0d} + d)^{-1}. \quad (31)$$

С учетом значений $d < 0$ и $|d| \ll 1$, отвечающих экспериментальным компонентам L_j , отсюда следует $\bar{\gamma} > \bar{\gamma}_H$. Выражение (25) позволяет найти компоненты $L_{\perp H}$, отвечающие равенствам $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H$, $L_{||H} + 2L_{\perp H} = 1$. Полагая $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H$ в (31), имеем $d(\bar{\gamma}_H) = d_H = (1 - r_{0d}) > 0$. В формуле (25) этому соответствуют $L_{\perp}(d_H) = L_{\perp H} > L_{\perp k}$ и следующие неравенства: $A(L_{\perp H}) = A_H < 1$, $\Delta f(A_H) = \Delta f_H < 0$, $\sigma(\Delta f_H) = \sigma_H < 0$.

Компонентам L_{jH}, f_{jH} в (1), (2) отвечает связь $\delta\gamma_H = \bar{\gamma}_H Q(1 + \sigma_H)$. Подстановка Δf_H в (28) дает

$$1 + \sigma_H = \frac{6\sqrt{3}}{[4(\bar{\epsilon} + 2)(3 + Q_d)(3 - 2Q_d) + 27Q_d^2]^{1/2} + \sqrt{3}Q_d}. \quad (32)$$

Для анизотропных полимерных пленок часто используются компоненты

$$L_j^* = 1/3, \quad f_j^* = (\epsilon_j + 2)/3, \quad (33)$$

для которых $A^* = 0$, $\Delta f^* = -Q_d(\bar{\epsilon} - 1)/3 < 0$ и $\sigma^* < 0$. Компонентам L_j^*, f_j^* в (1), (2) отвечает связь $\delta\gamma^* = \bar{\gamma}^* Q(1 + \sigma^*)$. Подстановка Δf^* в (28) дает

$$1 + \sigma^* = 27/[27 + (\bar{\epsilon} - 1)(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)]. \quad (34)$$

Следствием неравенства

$$(\bar{\epsilon} - 1)/(\bar{\epsilon} + 2) > (1/3)\Sigma_j[(\epsilon_j - 1)/(\epsilon_j + 2)] \quad (35)$$

является соотношение $\bar{\gamma}_H > \bar{\gamma}^*$ для одноосных и двуосных сред. В случае одноосных пленок имеем

$$\bar{\gamma}_H = \bar{\gamma}^* \{1 + 2Q^2(1 + \sigma^*)(\bar{\epsilon} - 1)/[9(\bar{\epsilon} + 2)]\}. \quad (36)$$

Коэффициенты $\sigma, \sigma_H, \sigma^*$ для пленок PPQ2b и PPQ3 приведены в табл. 2 и 3. При малой величине $|\Delta n|$ (0,06–0,045 для PPQ2b и 0,04–0,03 для PPQ3) значения σ не малы и возрастают как по мере снижения $|\Delta n(\lambda_q)|$ с ростом λ_q для каждой пленки, так и при переходе от PPQ2b к PPQ3 со снижением $|\Delta n(\lambda_q)|$. Изотропизации тензора \hat{L} при переходе от PPQ2b к PPQ3 сопутствует рост σ при фиксированном λ_q . Значения σ_H, σ^* отрицательны и снижаются по абсолютной величине с ростом λ_q для каждой пленки, а также при переходе от PPQ2b к PPQ3 при фиксированном λ_q . Пределу $|\Delta n| \propto Q_d \rightarrow 0$ в формуле (32) отвечает значение $1 + \sigma_{lim(H)} = [3/(\bar{\epsilon} + 2)]^{1/2}$, а в формуле (34) – величина $1 + \sigma_{lim}^* = 3/(\bar{\epsilon} + 2)$. Величины $|\sigma_{lim(H)}|, |\sigma_{lim}^*|$ незначительно выше табличных величин при всех значениях λ_q . Различие параметров $\sigma, \sigma_H, \sigma^*$ и $\bar{\gamma}, \bar{\gamma}_H, \bar{\gamma}^*$ обуславливает различие отвечающих им значений γ_j (3) и $\delta\gamma$ (4).

Приведенные в табл. 4 и 5 компоненты $\gamma_j(\lambda_q)$ для мономерных звеньев пленок PPQ2b и PPQ3 рассчитаны по формуле (1) с использованием значений $n_j(\lambda_q)$ из табл. 2 и 3, молекулярных весов $M_m = 592,66$ (PPQ2b), 671,59 (PPQ3) этих звеньев и одинаковой плотности $\rho = 1,24$ г/см³ обеих пленок [4]. Там же представлены значения $\Gamma(\lambda \rightarrow \infty)$ параметров $\Gamma(\bar{\gamma}, \gamma_j, |\delta\gamma|)$, полученные при аппроксимации изменения $\Gamma(\lambda_q)$ зависимостью

$$y = y_b + P\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_r^2). \quad (37)$$

Таблица 4. Параметры тензора поляризуемости (\AA^3) для мономерного звена полимера PPQ2b при указанных компонентах f_j тензора локального поля, длинах световой волны λ_q (мкм) и $\lambda \rightarrow \infty$

Table 4. The polarizability-tensor parameters (in \AA^3) for a monomer unit of the polymer PPQ2b at the indicated components f_j of the local-field tensor, the light wavelengths λ_q (μm) and $\lambda \rightarrow \infty$

λ_q	f_j	$\bar{\gamma}$	γ_{\perp}	γ_{\parallel}	$ \delta\gamma $
0,532	(4)	78,15	81,96	70,51	11,45
	(29)	77,86	80,41	72,74	7,68
	f_{jH}	77,86	79,83	73,91	5,92
	(33)	77,81	79,34	74,76	4,59
0,570	(4)	76,81	80,49	69,44	11,05
	(29)	76,53	78,97	71,67	7,30
	f_{jH}	76,53	78,42	72,76	5,66
	(33)	76,50	77,97	73,56	4,41
0,633	(4)	75,38	78,92	68,29	10,64
	(29)	75,12	77,43	70,50	6,93
	f_{jH}	75,12	76,92	71,51	5,40
	(33)	75,08	76,49	72,26	4,23
0,745	(4)	73,81	77,16	67,11	10,05
	(29)	73,57	75,67	69,37	6,29
	f_{jH}	73,57	75,21	70,28	4,94
	(33)	73,54	74,84	70,94	3,89
0,980	(4)	72,25	75,46	65,84	9,62
	(29)	72,02	74,00	68,08	5,91
	f_{jH}	72,02	73,58	68,91	4,67
	(33)	72,00	73,23	69,53	3,70
1,064	(4)	72,01	75,20	65,62	9,58
	(29)	71,78	73,75	67,84	5,91
	f_{jH}	71,78	73,34	68,66	4,68
	(33)	71,75	72,99	69,28	3,71
∞	(4)	70,50	73,53	64,43	9,09
	(33)	70,26	71,41	67,96	3,45

Значения $\bar{\gamma} > \bar{\gamma}_H > \bar{\gamma}^*$ различаются мало. Неравенства $\gamma_{\perp} > \gamma_{\perp V} > \gamma_{\perp H} > \gamma_{\perp}^*$, $\gamma_{\parallel} < \gamma_{\parallel V} < \gamma_{\parallel H} < \gamma_{\parallel}^*$ в основном обусловлены значениями $Q < 0$ и коэффициентами $(1 + \sigma) > 1 > (1 + \sigma_H) > (1 + \sigma^*)$. Существенно отличаются величины $|\delta\gamma| = (\gamma_{\perp} - \gamma_{\parallel}) > |\delta\gamma_V| > |\delta\gamma_H| > |\delta\gamma^*|$, представляющие наибольший интерес для оценки параметров S , G , $\Delta\gamma$, $\Delta\gamma'$. Например, $\delta\gamma/\delta\gamma^* \approx 2,6$ (PPQ2b) и $2,8$ (PPQ3). Используя для пленки PPQ2b табличные значения $\delta\gamma_{\infty}$ и величину $\Delta\gamma_{\infty} = 57,08 \text{\AA}^3$, получаем в одноосном приближении $\delta\gamma_{\infty} \approx S\Delta\gamma_{\infty}$ оценку $S \approx -0,16$ для компонент f_j (4) с экспериментальными значениями L_j и оценку $S^* \approx -0,06$ для компонент f_j^* (33). Для пленки PPQ3 с учетом $\Delta\gamma_{\infty} = 47,50 \text{\AA}^3$ аналогичные оценки дают

Таблица 5. Параметры тензора поляризуемости (\AA^3) для мономерного звена полимера PPQ3 при указанных компонентах f_j тензора локального поля, длинах световой волны λ_q (мкм) и $\lambda \rightarrow \infty$

Table 5. The polarizability-tensor parameters (in \AA^3) for a monomer unit of the polymer PPQ3 at the indicated components f_j of the local-field tensor, the light wavelengths λ_q (μm) and $\lambda \rightarrow \infty$

λ_q	f_j	$\bar{\gamma}$	γ_{\perp}	γ_{\parallel}	$ \delta\gamma $
0,532	(4)	88,47	91,79	81,84	9,95
	(29)	88,27	90,34	84,14	6,20
	f_{jH}	88,27	89,86	85,09	4,77
	(33)	88,25	89,47	85,79	3,69
0,570	(4)	87,06	90,24	80,70	9,54
	(29)	86,87	88,79	83,02	5,77
	f_{jH}	86,87	88,35	83,89	4,47
	(33)	86,85	88,00	84,83	3,47
0,633	(4)	85,41	88,47	79,28	9,19
	(29)	85,23	87,06	81,57	5,49
	f_{jH}	85,23	86,66	82,38	4,27
	(33)	85,21	86,33	82,99	3,34
0,745	(4)	83,59	86,50	77,77	8,73
	(29)	83,42	85,11	80,05	5,06
	f_{jH}	83,42	84,74	80,78	3,96
	(33)	83,40	84,44	81,33	3,12
0,980	(4)	81,89	84,68	76,31	8,37
	(29)	81,73	83,32	78,56	4,77
	f_{jH}	81,73	82,99	79,23	3,76
	(33)	81,72	82,71	79,74	2,98
1,064	(4)	81,55	84,30	76,05	8,24
	(29)	81,39	82,93	78,31	4,62
	f_{jH}	81,39	82,61	78,96	3,65
	(33)	81,38	82,34	79,45	2,89
∞	(4)	79,81	82,45	74,55	7,88
	(33)	79,66	80,56	77,71	2,75

$S \approx -0,17$ и $S^* \approx -0,06$. С другой стороны, при значениях S , известных из независимых измерений, использование компонент f_j^* (33) для обсуждаемых пленок дало бы для их мономерных звеньев значения $\Delta\gamma^*(\lambda_q)$, заниженные в 2,6–2,8 раз. Это свидетельствует о некорректности использования компонент (33) для определения параметров S , $\Delta\gamma$ даже в одноосном приближении $\delta\gamma = S\Delta\gamma$.

Для табличных параметров Γ , полученных при использовании компонент f_j (4) с экспериментальными значениями L_j , аппроксимация (37) дает ряд монотонно убывающих величин $\lambda_r(|\delta\gamma|) = 0,2828$; $\lambda_r(\gamma_{\perp}) = 0,2774$; $\lambda_r(\bar{\gamma}) = 0,2768$; $\lambda_r(\gamma_{\parallel}) = 0,2728$ мкм для пленки PPQ2b и величин $\lambda_r(|\delta\gamma|) =$

0,2965; $\lambda_r(\gamma_{\perp}) = 0,2689$; $\lambda_r(\bar{\gamma}) = 0,2651$; $\lambda_r(\gamma_{\parallel}) = 0,2589$ мкм для пленки PPQ3. Подобное соотношение величин λ_r закономерно отвечает плоскостной ориентации осей z мономерных звеньев в обеих пленках при $\Delta\gamma > 0$, $S < 0$.

Однако для параметров Γ , полученных при использовании компонент f_j^* (33), величины $\lambda_r(|\delta\gamma^*|) = 0,2796$; $\lambda_r(\gamma_{\perp}^*) = 0,2746$; $\lambda_r(\bar{\gamma}^*) = 0,2745$; $\lambda_r(\gamma_{\parallel}^*) = 0,2771$ мкм для пленки PPQ2b и величины $\lambda_r(|\delta\gamma^*|) = 0,3148$; $\lambda_r(\gamma_{\perp}^*) = 0,2652$; $\lambda_r(\bar{\gamma}^*) = 0,2662$; $\lambda_r(\gamma_{\parallel}^*) = 0,2444$ мкм для пленки PPQ3 не обнаруживают монотонного снижения, а их соотношения различаются для этих пленок. Причем соотношения $\lambda_r(\gamma_{\parallel}^*) > \lambda_r(\gamma_{\perp}^*)$ для пленки PPQ2b и $\lambda_r(\bar{\gamma}^*) > \lambda_r(\gamma_{\perp}^*)$ для пленки PPQ3 являются нефизическими при $\delta\gamma \propto \Delta n < 0$.

Выводы

В соответствии с современной тенденцией усложнения химической структуры мономерных звеньев функциональных полимеров здесь развит новый подход к оптическим свойствам одноосных полимерных пленок с учетом эффектов двуосности мономерных звеньев полимерной цепи. Этот подход основан на физике одноосных ЖК с двуосными молекулами и позволяет избежать избыточной детализации надзвеньевой структуры полимерной цепи. Впервые показано, что для мономерных звеньев с двуосным тензором поляризуемости (двумя типами анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$, $\Delta\gamma'$) и двумя параметрами одноосного ориентационного порядка S , G связь двупреломления пленки $\Delta n \propto (S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2)$ с характеристиками двуосности G , $\Delta\gamma'$ мономерных звеньев может приводить к равенству $\Delta n = 0$ при $S \neq 0$, $G \neq 0$. Выявлены молекулярные и структурные особенности реализации состояния пленки с $\Delta n = 0$, которые проиллюстрированы для одноосных пленок двух производных полифенилхиноксалинов. Для этих пленок с известными значениями $n_j(\lambda)$ в видимой области прозрачности проведено сравнение параметров $\Gamma\{\gamma_j, \bar{\gamma}, \delta\gamma\}$ тензора поляризуемости мономерного звена, найденных с экспериментальным и модельными тензорами f_j локального поля световой волны. Показано, что даже для исследованных пленок с малым Δn модельные тензоры f_j , широко используемые для полимерных пленок, приводят к существенно заниженным значениям $\delta\gamma$, $\Delta\gamma$, S и нефизическому искажению дисперсии $\Gamma(\lambda)$.

Список литературы / References

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 380 с. [Tsvetkov V.N. Rigid-chained polymer molecules. L.: Science, 1986. 380 p. (in Russ.)].
2. Scholes G.D., Rumbles G. Excitons in nanoscale systems. *Nature Mater.*, 2006, **5** (9), 683–696. DOI: 10.1038/nmat1710.
3. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля в анизотропных пленках сопряженных полимеров // *ФТТ*. 2011. Т. 53, № 9. С. 1832–1840. [Aver'yanov E.M. Anisotropy of the local field in anisotropic films of conjugated polymers. *Phys. Sol. St.*, 2011, **53** (9), 1933–1942. DOI: 10.1134/S1063783411090046].
4. Ksianzou V., Velagapudi R.K., Grimm B., Schrader S. Polarization-dependent optical characterization of poly(phenylquinoxaline) thin films. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 063106/1–8. DOI: 10.1063/1.2349471.
5. Mao M., England J., Turner S.R. Alternating stilbene copolymers with negative birefringence. *Polymer*, 2011, **52** (20), 4498–4502. DOI: 10.1016/Polymer.2011.08.009.
6. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993, 597 p.
7. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999, 552 с. [Aver'yanov E.M. Effects of local field in optics of liquid crystals. Novosibirsk: Nauka, 1999, 552 p. (in Russ.). DOI: 10.13140/RG.2.1.4720.6882].
8. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля световой волны в квазидвумерных объектах «мягкой материи» // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 137, № 4. С. 705–720. [Aver'yanov E.M. Local-field anisotropy of a light wave in quasi-two-dimensional soft-matter objects. *JETP*. 2010, **110** (4), 622–636. DOI: 10.1134/S1063776110040102].
9. Аверьянов Е. М. Флуктуации ориентационной упорядоченности и отклик на внешнее поле одноосного нематика с двуосными молекулами // *ФТТ*. 2003. Т. 45, № 5. С. 943–952. [Aver'yanov E.M. Fluctuations of orientational order in a uniaxial nematic liquid crystal with biaxial molecules and its response to an external field. *Phys. Sol. St.*, 2011, **45** (5), 990–1001. DOI: 10.1134/1.1575350].
10. Вукс М. Ф. Определение оптической анизотропии молекул ароматических соединений из двойного лучепреломления кристаллов // *Онм. и спектр.*, 1966. Т. 20, № 4. С. 644–651. [Vuks M.F. Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refraction of crystals. *Opt. Spectrosc.*, 1966, **20** (4), 361–368].
11. Hendricks S.B., Jefferson M.E. On the optical anisotropy of molecular crystals. I. Experimental. *J. Opt. Soc. Am.*, 1933, **23** (9), 299–307. DOI: 10.1364/JOSA.23.000299.

Поступила в редакцию 23.10.2018 г.
Received 23 October 2018