

x_1	y_1	n_1	κ_1	n_2	κ_2	x_2	y_2	$a' d_s$	r_s	$k' d_p$	r_p
0.6981	0.1	1.5	0.1	1.0	0	1.29	0.1812	0.6532	0.3467	0.8775	0.1224
0.6981	0.1	1.5	0.1	0.9	0.2	1.0736	0.564	0.5799	0.4200	0.7078	0.2921
0.0030	0.22	0.067	4.045	1.0	0	1.1135	0.0053	0.0111	0.989	0.0108	0.989
0.3839	0.018	3	0.1	1.0	0	1.5357	0.498	0.7453	0.2546	0.7446	0.2553
0.6981	0.05	0.4	0.1	1.0	0	0.2269	0.0706	0.6829	0.3171	0.8994	0.1506
0.1940	0.538	0.4	1	1.0	0	0.6974	0.00005	0.4035	0.5965	0.6082	0.3918
0.2579	0.793	0.4	1	1.0	0	1.4004	0.0015	0.0973	0.9027	0.2483	0.7516
0.027	0.209	0.4	3	1.0	0	0.6981	0.00024	0.1118	0.8882	0.1843	0.8157
0.0409	0.318	0.4	3	1.0	0	1.4067	0.00145	0.026	0.9740	0.1898	0.8102

очень большими значениями показателя преломления область значений x_1, y_1 более ограничена. Это указывает на возможность формирования на границе раздела неоднородной волны с определенными характеристиками. Заметим также, что уравнения (8), (10) для обычных сред представляют собой тождества. Если же вторая среда является усиливающей, то их, по-видимому, можно использовать для вычисления усиления в отраженном свете.

Таким образом, сохранение баланса энергии, продемонстрированное при расчетах задачи отражения света, показывает, что формализм комплексного угла преломления дает адекватное описание неоднородной волны. Ранее автором было показано [7], что такое представление позволяет получить точные формулы для определения оптических постоянных по отражению.

Автор выражает благодарность В.А. Кизелю за обсуждение проблемы, а также В.Б. Брагинскому и М.Л. Городецкому за полезные замечания.

Литература

1. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973.
2. Бойко Б.Б., Леценко В.Г., Петров Н.С. // Журн. прикл. спектр. 1973. **19**, № 4. С. 669.
3. Dold B. // Optik. 1965. **B22**, No. 9. P. 615.
4. Keussler V.V. // Optik. 1969. **B30**, No. 2. P. 152.
5. Бойко Б.Б., Леценко В.Г., Петров Н.С. // Ковариантные методы в теоретической физике. Оптика и акустика. Минск, 1981. С. 40.
6. Веремей В.В., Горбунова Л.В., Пуговкин Л.В. // Опт. и спектр. 1978. **44**, № 2. С. 345.
7. Ильина С.Г. // ДАН СССР. 1971. **200**, № 3. С. 568.
8. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов. М.: Наука, 1979. С. 432.
9. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. С. 855.

Поступила в редакцию
13.06.01

УДК 548.0:532.783

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

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

(кафедра общей физики)

E-mail: kiselevdf@mail.ru

Определен параметр порядка S гомеотропно ориентированных тонких пленок жидкокристаллического полимера, помещенного в электрооптическую ячейку. Из наблюдаемых квазипериодических поляризационных спектров поглощения методом огибающих интерференционных экстремумов определены оптические параметры электродов и восстановлен истинный поляризационный спектр поглощения полимера. По дихроичному отношению в полосе поглощения при $\lambda = 405$ нм с учетом эффектов локального поля вычислена величина S .

Введение

Ориентированные пленки жидкокристаллических полимеров (ЖКП) в последние годы занимают все большее место в современных технологиях и широко используются в качестве материалов для элементов интегральной оптики, в системах опти-

ческой записи и обработки оптической информации, включая поляризационную голографию [1–4].

Известным способом ориентирования ЖКП-пленок является воздействие на них электрического поля. В случае, когда пленка расположена внутри электрооптической ячейки (система типа «сэндвич»), к электродам которой приложено электри-

ческое напряжение, мезогенные группы молекул ЖКП принимают гомеотропную ориентацию [5, 6].

Упорядоченное состояние полимера характеризуется параметром ориентационного порядка S . Этот параметр определяется в основном двумя экспериментальными методами: по температурной зависимости показателей преломления исследуемой пленки [5] и по оптическому дихроичному отношению в собственных или примесных полосах поглощения полимера. Второй метод широко применяется для пленок ЖКП с планарной ориентацией директора, когда оптическая ось кристалла лежит в плоскости пленки [7, 8]. При такой ориентации полимера дихроичное отношение, т.е. отношение коэффициентов поглощения света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оптической оси кристалла, находится достаточно просто. Однако получение однородных пленок заданной толщины и необходимого размера в планарной ориентации связано с определенными технологическими трудностями [6]. Когда же пленка ЖКП ориентирована гомеотропно, для определения дихроичного отношения необходимо использовать измерения коэффициентов поглощения поляризованного света при наклонном падении лучей на ячейку (угловые измерения). Поскольку исследуемая пленка располагается внутри электрооптической ячейки, то при угловых измерениях наблюдаемые поляризационные спектры поглощения будут зависеть от френелевских потерь на отражение от всех границ между слоями ячейки и коэффициентов поглощения в этих слоях. Поэтому задача определения истинных коэффициентов поглощения полимера при различной поляризации падающего света становится весьма нетривиальной.

Цель настоящей работы заключается в восстановлении из наблюдаемых спектров пропускания пустой и заполненной полимером ячейки истинного поляризационного спектра поглощения полимера, определении дихроичного отношения N и параметра ориентационного порядка S гомеотропно ориентированной пленки ЖКП.

Теоретические основы метода

Для системы, состоящей из изотропного поглощающего слоя (электрод), расположенного между двумя прозрачными безграничными слоями диэлектрика (воздух — стекло), энергетические коэффициенты пропускания T и отражения R хорошо известны [9]. Пустая электрооптическая ячейка в целом представляет собой симметричную систему: воздух (4) — подложка (3) — электрод (2) — воздух (1) — электрод (2) — подложка (3) — воздух (4). В этом случае пропускание всей ячейки можно выразить следующей формулой [10]:

$$\frac{I_g}{I_0} = \left(\frac{T_{34}T_{31}}{1 - R_{31}R_{34}} \right)^2, \quad (1)$$

где T_{ik} и R_{ik} — энергетические коэффициенты пропускания и отражения на границах материалов ячейки, вычисляемые по формулам из работы [9], I_g и I_0 — интенсивности прошедшего и падающего света.

Как показывает расчет, знаменатель в формуле (1) отличается от единицы не более чем на 1%, и в дальнейшем этим различием мы будем пренебрегать.

Используя формулу из работы [9], но переходя от внутренних углов преломления к внешним углам падения света на ячейку i_0 , преобразуем выражение (1) к виду

$$\frac{I_g}{I_0} = (64a^2b^2c^2 e^{-\gamma})^2 \times \left[e^{\gamma}(a+c)^2(b+c)^2 + e^{-\gamma}(a-c)^2(b-c)^2 + 2(a^2 - c^2)(c^2 - b^2) \cos \Phi \right] (a+b)^2)^{-2}, \quad (2)$$

где $a = \cos i_0$; параметры b и c для s -поляризации (индекс $-$) и p -поляризации (индекс \parallel) имеют следующий вид: $b_-^2 = n_3^2 - \sin^2 i_0$; $b_{\parallel} = b_-/n_3^2$; $c_-^2 = n_2^2 - \sin^2 i_0$; $c_{\parallel} = c_-/n_2^2$; γ — величина, определяющая поглощение в электроде: $\gamma = \Phi n_2^2 k / c_-^2$, где $\Phi = 4\pi h c_- / \lambda$, h — толщина электрода. Комплексный показатель преломления электрода $n_2^* = n_2(1 + ik)$, стекла — n_3 . Таким образом, для любого угла i_0 , зная n_3 , n_2 , γ и h , можно найти относительную интенсивность прошедшего через ячейку света различной поляризации (прямая задача).

Решение же обратной задачи — нахождение оптических характеристик подложки и электрода из экспериментально полученного спектра пропускания — довольно трудоемко. В общем случае поглощающих подложки и электрода эта задача не имеет аналитического решения. Существуют различные приближенные методы ее решения, но они используются, как правило, для одной длины волны. Наиболее известным методом определения дисперсии оптических характеристик является метод огибающих интерференционных экстремумов, который для спектров пропускания впервые был предложен А.С. Валеевым [11] и разработан А.В. Раковым [10], а для спектров отражения детально исследован В.В. Филипповым [12, 13].

Сущность метода заключается в следующем. Проводятся плавные огибающие интерференционных максимумов и минимумов экспериментально полученного квазипериодического спектра пропускания ячейки. Эти огибающие позволяют определить длину волны λ_m каждого экстремума и значения максимальной I_+ и минимальной I_- относительной интенсивности прошедшего света. Условия экстремума возникают (см. (2)), когда значение $\cos \Phi = (-1)^m$ (m — целое число). В этом случае выражение (2) значительно упрощается и появляет-

ся возможность найти аналитическое решение для c и γ . Вводя обозначения $A' = (I_+(a+b))^{0.25}/8ab$; $A'' = (I_-(a+b))^{0.25}$ и $F = (a+b) + (A' - A'')/2A'A''$, получаем

$$c = 0.5F + (0.25F^2 - ab)^{0.5};$$

$$\gamma = \ln[(c - A'(a-c)(c-b))/A'(a+c)(c+b)].$$

При этом для расчета b используются данные независимых измерений, а толщина электрода h определяется из условия $4h = m\lambda_m/c_m$.

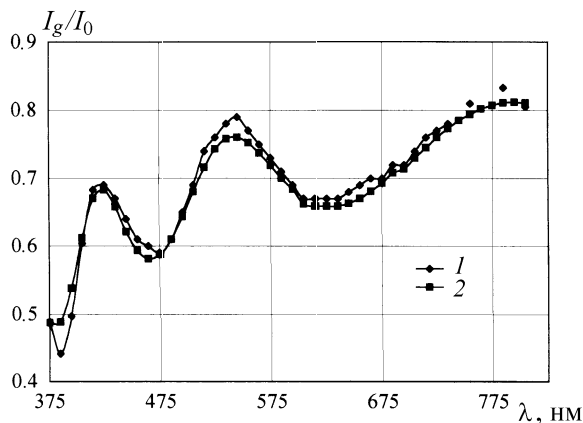
В результате указанных выше расчетов получаем искомые значения параметров электрода h , c_m и γ_m , но только для длин волн, соответствующих экстремумам. Для того чтобы получить значения этих параметров для всех длин волн изучаемого спектра, необходимо воспользоваться какой-либо моделью дисперсионной зависимости. Как и в [6], в настоящей работе использована модель Чандра-секхара-Друде:

$$n_2^2 - 1 = A\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2);$$

$$n_2^2 k = B\lambda^3/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 = c\lambda\gamma/4\pi h,$$

и по найденным значениям h , c_m и γ_m для экстремумов определены параметры A , B , λ_0 и соответственно зависимости $c(\lambda)$ и $\gamma(\lambda)$.

Для проверки самосогласованности используемого метода по формуле (2) был рассчитан спектр пропускания ячейки в случае нормального падения света при использовании параметров, вычисленных методом огибающих. Полученный спектр хорошо согласуется с экспериментальным (рисунок).



Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры пропускания пустой ячейки при нормальном падении света

Для определения компонент индикатрисы поглощения исследуемого ЖКП преобразуем формулу (2) для случая ячейки, заполненной полимером. Пропускание будет определяться выражением

$$\frac{I_p}{I_0} = e^{-\delta} (64adb^2 c^2 e^{-\gamma})^2 \times \left(\left[e^{\gamma} (d+c)^2 (b+c)^2 + e^{-\gamma} (d-c)^2 (b-c)^2 + 2(d^2 - c^2)(c^2 - b^2) \cos \Phi \right] (a+b)^2 \right)^{-2}. \quad (3)$$

Здесь I_p — интенсивность света, прошедшего через ячейку с полимером; параметр d ($d_{||}$ или d_{\perp}) характеризует ЖКП как анизотропную среду (одноосный кристалл), его значения зависят от поляризации и угла падения света на ячейку и рассчитываются на основе общей теории кристаллооптики [9, 14]: $d_{\perp} = (N_o^2 - \sin^2 i_0)^{0.5}$ (для s -поляризации) и $d_{||} = (n_e^2 - \sin^2 i_0)^{0.5}/n_e^2$ (для p -поляризации); здесь $n_e^2 = N_o^2 + [(N_e^2 - N_o^2) \sin^2 i_0]/N_e^2$; N_o и N_e — главные показатели преломления ЖКП. Величина δ (δ_{\perp} или $\delta_{||}$) характеризует поглощение полимера: $\delta_{\perp} = \alpha_{\perp} l$ и $\delta_{||} = \alpha_{||} l$; α_{\perp} и $\alpha_{||}$ — коэффициенты поглощения пленки ЖКП при угле падения светового пучка i_0 (угловые значения), l — толщина пленки; в настоящей работе l определена независимо методом Фабри-Перо.

Для того чтобы определить функции $d(\lambda)$ и $\delta(\lambda)$, необходимо найти отношение выражения (3) к (2) и решать получившееся уравнение тем же методом, который применялся для случая пустой ячейки. В результате получаем дисперсионные зависимости $d(\lambda)$ и $\delta(\lambda)$ для двух видов поляризации и соответственно дисперсию угловых значений α_{\perp} и $\alpha_{||}$.

Выделяя мнимую часть уравнения Френеля для одноосных поглощающих кристаллов [9, 14], найдем дисперсионные зависимости главных значений α_{\perp}^0 и $\alpha_{||}^0$ эллипсоида поглощения полимера по формулам

$$\alpha_{\perp}^0 = \alpha_{\perp}; \quad \alpha_{||}^0 = [N_e^2(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})/\sin^2 i_0] + \alpha_{\perp}.$$

Отношение главных значений индикатрисы поглощения $N = \alpha_{||}^0/\alpha_{\perp}^0$ является искомым дихроичным отношением.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследования использовались гомеотропно ориентированные пленки гребнеобразного акрилового сополимера, содержащего легко ориентирующиеся во внешнем электрическом поле цианбифенильные мезогенные группы с фрагментами азокрасителя. Структурная формула этого ЖКП и его оптические характеристики приведены в работах [5, 6].

Поляризационные спектры пропускания пустой и заполненной полимером ячейки регистрировались для нормального падения света и для $i_0 = 45^\circ$ при комнатной температуре (290–293 К). С целью уменьшения случайных ошибок каждый спектр записывался не менее 8–10 раз, после чего проводилось его усреднение. В результате обработки указанным выше методом квазипериодических спектров пропускания пустой ячейки, полученных для ТЕ- и ТМ-волн, были получены следующие характеристики электрода: 1) параметр $A = 1.79 \pm 0.01$ и характеристическая длина волны $\lambda_0 = 0.219 \pm 0.002$ мкм для дис-

персионной зависимости показателя преломления $n_2(\lambda) = [1 + A\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)]^{0.5}$; 2) толщина электрода $h = 0.45 \pm 0.01$ мкм; 3) параметр $B = 0.0008 \pm 0.0005$ для дисперсионной зависимости поглощения электрода $n_2^2 k = c\gamma\lambda/4\pi h = B\lambda^3/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2$. Именно эти параметры использовались для вычисления расчетной кривой, представленной на рисунке.

С использованием уже известных характеристик электрода методом огибающих были получены дисперсионные зависимости $d(\lambda)$, $\alpha_-^0(\lambda)$ и $\alpha_{||}^0(\lambda)$ исследуемого полимера. При этом вычисленные значения N_o и N_e с точностью не хуже 1% совпали со значениями, определенными в работе [6] независимым способом. Это обстоятельство является важным подтверждением правильности используемого метода. Оба восстановленных спектра поглощения полимера — $\alpha_{||}^0(\lambda)$ и $\alpha_-^0(\lambda)$ — имели явно выраженный максимум в области $\lambda \approx 405$ нм. Для этого максимума было определено дихроичное отношение: $N = 2.67$. Это значение N отличается от истинного корректирующим множителем g , величина которого зависит от выбора модели локального поля [7]. В простейшей модели Вукса–Чандрасекхара–Мадхусудана [15, 16] корректирующий множитель $g = N_e/N_o$ [7]. В этом случае для изучаемого ЖКП истинное дихроичное отношение $N^* = gN$ оказалось равным 3.32. Параметр ориентационного порядка S связан с N^* известным соотношением [7]:

$$S = (N^* - 1)/(N^* + 2).$$

Вычисленное по этой формуле значение параметра порядка для исследуемого полимера при комнатной температуре составило $S = 0.44 \pm 0.02$.

В работе [5] изучалась температурная зависимость параметра порядка этого же полимера при рефрактометрических измерениях. Отмечалось, что при температуре $T_g \cong 343$ К кривая $S(T)$ испытывает излом. При этом в интервале температур от точки просветления $T_c \cong 390$ К до T_g экспериментальная зависимость $S(T)$ хорошо аппроксимируется функцией $S(T) = [(T_c - T)/T_c]^{0.5}$. Ниже T_g согласие экспериментальной и аппроксимирующей зависимостей $S(T)$ нарушается. Величина параметра порядка, вычисленная по теоретической формуле для комнатной температуры, оказалась равной $S = 0.48$, в то время как рассчитанная из экспериментальных данных составляет $S = 0.44$. Величина параметра порядка, полученная в настоящей работе, полностью совпадает именно с этим значением.

Таким образом, разработан механизм использования спектрофотометрического метода для определения параметра порядка S гомеотропно ориентированных полимерных пленок, расположенных внутри электрооптической ячейки. Для исследуемого полимера подтверждено предположение [5] о том, что в области T_g происходят фазовые превращения, приводящие к изменению динамики упорядочения.

Авторы приносят благодарность В.П. Шibaеву и С.Г. Костромину за предоставление полимеров и Е.Л. Светлицевой за помощь в проведении измерений.

Литература

1. Шibaев В.П., Беляев С.В. // Высокомогл. соед. 1990. **A32**, № 12. С. 2260.
2. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. V.P. Shibaev. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
3. Шibaев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. // Высокомогл. соед. 1997. **A39**, № 1. С. 43.
4. Шibaев В.П., Яковлев И.П., Костромин С.Г. и др. // Высокомогл. соед. 1990. **A32**, № 7. С. 1552.
5. Киселев Д.Ф., Глушкова Т.М., Иванов С.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2000. № 3. С. 24 (Moscow University Phys. Bull. 2000. No. 3. P. 25).
6. Глушкова Т.М., Иванов С.А., Киселев Д.Ф. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 3. С. 33 (Moscow University Phys. Bull. 1995. No. 3. P. 31).
7. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
8. Blinov L.M., Kizel V.A., Rumyantsev V.G., Titov V.V. // J. de Physique. 1975. **36**, Colloque C-1. P. C1.
9. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970.
10. Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Сов. радио, 1975.
11. Валеев А.С. // Опт. и спектр. 1963. **15**, № 4. С. 500; 1965. **18**, № 5. С. 889.
12. Филиппов В.В. // Опт. и спектр. 1995. **78**, № 5. С. 798.
13. Filippov V.V., Kutavichus V.P. // Proc. SPIE «Polarimetry and Ellipsometry». 1996. **3094**. P. 349.
14. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Навука і тэхніка, 1995.
15. Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф. // Кристаллография. 1978. **23**, № 2. С. 320; 1978. **23**, № 6. С. 1232.
16. Аверьянов Е.М., Осипов М.А. // УФН. 1990. **160**, № 5. С. 89.

Поступила в редакцию
27.06.01