

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Швецов Сергей Александрович

**СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ  
ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И  
КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
А.С. Золотко

Москва 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	18
1.1. Строение и свойства жидких кристаллов и жидкокристаллических полимеров .....	18
1.2. Однородная ориентация жидких кристаллов.....	20
1.3. Переориентация директора НЖК и НЖКП в электрическом и магнитном полях .....	22
1.4. Светоиндуцированная переориентация директора НЖК .....	25
1.5. Нарушение режима Могена распространения света в твист-ячейке.....	30
1.6. Оптическая ориентация жидкокристаллических полимеров .....	31
1.7. Методы измерения нелинейно-оптического отклика НЖК .....	35
1.8. Метод Цернике визуализации фазовых объектов .....	39
ГЛАВА 2. СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЖК С ПРИМЕСЬЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	41
2.1. Влияние молекулярной массы поглощающих полимерных добавок на ориентационную оптическую нелинейность НЖК .....	41
2.2. Влияние фотоконформационной активности низко- и высокомолекулярных добавок на ориентационную оптическую нелинейность НЖК .....	48
2.3. Выводы к Главе 2 .....	62
ГЛАВА 3. ОРИЕНТАЦИОННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ НЖКП .....	64
3.1. Экспериментальные образцы.....	64
3.2. Вязко-упругие свойства НЖКП.....	66
3.3. Ориентационная оптическая нелинейность НЖКП .....	67
3.4. Светоиндуцированная переориентация директора НЖКП с добавкой красителя.....	68
3.5. Выводы к Главе 3 .....	79
ГЛАВА 4. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЖК И НЖКП .....	81

4.1. Трансформация ориентационного перехода первого рода в НЖК при изменении поляризации света.....	81
4.2. Скачкообразное переключение ориентации в световом и низкочастотном полях, обусловленное преднаклоном директора НЖК.....	92
4.4. Светоиндуцированная модуляция пропускания твист-ячейки .....	98
4.5. Нелинейный фильтр Цернике на основе НЖК и НЖКП.....	100
4.6. Выводы к Главе 4 .....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	105
ЛИТЕРАТУРА .....	109

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **1. Предмет диссертации и её актуальность**

Предметом диссертации являются эффекты ориентационного воздействия света на нематические жидкокристаллические полимеры и композитные системы. В качестве композитных систем рассматриваются нематические жидкие кристаллы, легированные высокомолекулярными поглощающими добавками различного строения.

Помимо аморфных и строго упорядоченных кристаллических фаз особое место в физике занимают частично упорядоченные среды (soft matter) [1,2]. К ним относятся различные среды, обладающие как и жидкости значительной подвижностью, но при этом имеющие определенную степень упорядоченности в своей структуре. Такие вещества могут обладать упорядоченностью за счет межмолекулярных сил (жидкие кристаллы) или приобретать ее за счет внешнего (механического или электромагнитного) воздействия.

Жидкие кристаллы можно разделить по способу их образования на две группы. Лиотропные жидкие кристаллы образуются при определенных концентрациях амфифильных молекул в полярных растворителях и играют принципиальную роль в функционировании клеток живых организмов. Термотропные жидкие кристаллы существуют в определенном диапазоне температур и, как правило, возникают при переходе от кристаллического к жидкому состоянию. Обладая существенной подвижностью, а также анизотропией физических свойств, такие среды очень чувствительны к внешним воздействиям [3], что обуславливает их практическую значимость.

Термотропный нематический жидкий кристалл (НЖК), состоящий из частично ориентированных молекул удлиненной формы, является наиболее простой жидкокристаллической фазой. При воздействии магнитного или электрического поля на слой НЖК происходит поворот директора, единичного вектора, направленного вдоль оси преимущественной ориентации молекул [3–5]. При взаимно перпендикулярной или параллельной (в зависимости от знака

диэлектрической анизотропии) ориентации светового поля и начального положения директора происходит пороговая переориентация НЖК (переход Фредерикса). Поворот директора приводит к изменению показателя преломления необыкновенной световой волны. Данный эффект лежит в основе многих электрооптических приложений: от модуляторов света до дисплейных технологий [6,7]. Большая оптическая анизотропия жидких кристаллов  $\Delta n \sim 0.2$  позволяет использовать для модуляции света тонкие пленки толщиной в несколько микрон.

Помимо низкомолекулярных жидких кристаллов можно выделить особый класс частично упорядоченных сред: жидкокристаллические полимеры (ЖКП) [8–10]. Такие вещества, как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, обладают оптической анизотропией, а также механическими свойствами полимеров. ЖКП состоят из гибкой полимерной цепи с мезогенными (формирующими жидкокристаллическую фазу) фрагментами. Эти фрагменты могут размещаться как непосредственно в молекулярной цепочке, так и в качестве боковых фрагментов. Свойства ЖКП можно существенным образом варьировать, присоединяя к цепочке различные молекулярные группы (функциональные, фотоактивные, оптически активные и др.). Так, наличие фотохромных фрагментов ЖКП обеспечивает его высокую чувствительность к свету [11]. Охлаждение ЖКП ниже точки стеклования позволяет «заморозить» структуру полимера, что определяет перспективность таких сред в голографии [12–14], для создания оптической памяти и ряда диспергирующих, поляризационных элементов и фильтров [15,16]. Как и для низкомолекулярных НЖК, имеет место упругая деформация нематических ЖКП (НЖКП) в электрическом [17–20] и магнитном [21–26] полях.

Нелинейно-оптические свойства жидких кристаллов интенсивно изучаются последние десятилетия [27–29]. Такой интерес обусловлен большими значениями оптической нелинейности, достигаемой в различных жидкокристаллических системах. В НЖК наблюдаются разнообразные нелинейно-оптические явления в

поле световых пучков малой интенсивности ( $\sim 100 \text{ Вт/см}^2$ ), такие как само- и самодефокусировка светового пучка, обращение волнового фронта, генерация оптических солитонов и т.д.

Существуют различные механизмы возникновения светоиндуцированного показателя преломления, свойственные жидким кристаллам. Эти механизмы можно качественно разделить на две группы.

Первая группа - это эффекты, обусловленные изменением упорядоченности НЖК. В результате теплового нагрева [29,30] или фотохимического превращения молекул [31] происходит изменение параметра порядка (степени упорядоченности молекул) и, как следствие, показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн НЖК. В изотропной фазе, вблизи точки фазового перехода в мезофазу, наблюдается оптическая керровская (третьего порядка) нелинейность [32,33]. Керровская постоянная ( $\chi^{(3)}$ ) в 70 раз превосходит соответствующую величину для изотропной жидкости (сероуглерода). Изменение показателя преломления обусловлено частичным упорядочиванием молекул НЖК под действием электрического поля световой волны на индуцированные диполи.

Ко второй группе относятся эффекты, связанные с изменением направления ориентации НЖК. В этом случае под действием света происходит поворот директора, то есть оптической оси кристалла [34–41]. При этом изменяется показатель преломления только необыкновенной волны. Соответствующий коэффициент нелинейности превосходит на 9 порядков керровскую нелинейность сероуглерода [35]. Воздействие света необыкновенной поляризации в этом случае аналогично действию переменного электрического поля. Световое поле наводит в молекулах дипольный момент, ориентирующий директор к световому полю, и, в свою очередь, приводящий к увеличению показателя необыкновенной волны. При нормальном падении светового пучка на гомеотропный НЖК переориентация директора имеет пороговый характер, что аналогично переходу Фредерикса в электрическом поле [37]. Этот ориентационный переход можно рассматривать, как фазовый переход второго рода [40]. При этом в качестве параметра порядка

выступает угол поворота директора, а аналогом температуры – интенсивность светового пучка. Скачкообразная переориентация директора (фазовый переход первого рода) может быть получена при использовании стабилизирующего электрического или магнитного полей [42–44] или может быть обусловлена ограниченностью светового пучка при взаимном действии электрического и светового полей [45].

Ориентационное воздействие света на НЖК схоже с эффектом Керра в прозрачной жидкости: оптическая нелинейность обусловлена поворотом молекул в световом поле [46]. При этом, для жидкости, как и для НЖК, проявляется и другой механизм оптической нелинейности, связанный с изменением межмолекулярных сил. Этот механизм проявляется в композитных системах «гость-хозяин», которые состоят из прозрачной среды (матрицы), легированной поглощающим свет веществом. Так как вероятность поглощения кванта света молекулой зависит от угла между ее осциллятором поглощения и направлением электрического поля световой волны, возбуждение красителя в жидкости происходит селективно по направлению. Таким образом, в среде формируются ансамбли красителя в возбужденном и невозбужденном состояниях с анизотропным ориентационным распределением. Эта анизотропия проявляется в дихроизме поглощения среды [47,48]. За счет взаимодействия молекул красителя и матрицы, ориентационное распределение молекул матрицы также становится анизотропным. Наведенная светом анизотропия в распределении молекул обуславливает двулучепреломление среды. Коэффициент оптической нелинейности композитных систем на несколько порядков превышает соответствующую величину для керровской нелинейности непоглощающих жидкостей [49]. Этот эффект также проявляется для жидких кристаллов в изотропной фазе [50–53]. При этом, в качестве поглощающих молекул могут выступать не только поглощающие допанты, но и сами молекулы жидкого кристалла [54]. К рассмотренному классу эффектов можно также отнести различные процессы фотоориентации тонких пленок аморфных азобензольных полимеров [11,55–58].

Эффект усиления нелинейно-оптического отклика проявляется и в анизотропных системах «гость-хозяин» [59–66]. В НЖК с поглощающей добавкой (~ 0.1 %) ориентационная нелинейность превосходит на 1-2 порядка нелинейность НЖК без красителя. Выполнять функцию поглощающей добавки могут и молекулы жидкого кристалла, если длина волны светового пучка попадает в их полосу поглощения НЖК [67,68]. Ориентационный момент, проявляющийся в таких системах, обусловлен изменением межмолекулярного взаимодействия при селективным возбуждением молекул красителя. При этом, в связи с малостью концентрации возбужденных светом молекул, изменение параметра порядка незначительно и не может приводить к существенному изменению показателя преломления. В зависимости от поглощающей добавки, переориентация директора НЖК может осуществляться как к световому полю, так и от него [69]. В первом случае происходит увеличение показателя преломления среды, вызывающее самофокусировку светового гауссова пучка; во втором случае – уменьшение показателя преломления, приводящее к самодефокусировке. Для азобензольных красителей проявляется знакопеременная нелинейность [70]. При изменении угла между световым полем и директором изменяется соотношение цис- и транс- изомеров азодобавки, что, в свою очередь, ведет к изменению величины светоиндуцированного вращающего момента, действующего на молекулы НЖК [71,72]. Эта зависимость обуславливает изменение светоиндуцированного вращающего момента при варьировании поляризации светового пучка [73].

Высокомолекулярные азобензольные поглощающие добавки приводят к большему (на 1-2 порядка) усилению нелинейно-оптического отклика НЖК, чем мономеры, аналогичные по строению поглощающим фрагментам (при одинаковой концентрации хромофоров) [74–76]. В отличие от низкомолекулярных поглощающих добавок, для полимеров наблюдается отрицательная нелинейность: директор поворачивается от светового поля, уменьшая показатель преломления необыкновенной волны. Резкое изменение величины вращающего момента в зависимости от угла между световым полем и



директором позволило получить в таких системах чисто оптический переход первого рода, сопровождающийся широкой областью бистабильности [77,78].

Таким образом, воздействие света на НЖК с высокомолекулярными добавками имеют ряд принципиальных отличий от воздействия на НЖК, легированные низкомолекулярными красителями. В рамках работы будет проведено детальное исследование светоиндуцированной переориентации НЖК, легированных азополимерами различного строения и молекулярной массы, что позволит определить основные факторы, влияющие на величину нелинейно-оптического отклика. Будет также изучено, каким образом меняется ориентационная оптическая нелинейность НЖК при изменении молекулярной массы полимерной добавки.

Как было показано ранее, величина светоиндуцированного вращающего момента определяется соотношением транс- и цис-изомеров красителя в световом поле [71,72], поэтому необходимо сравнительное исследование оптической нелинейности и фотоизомеризации поглощающих низко- и высокомолекулярных поглощающих добавок в нематической матрице. Также представляет интерес изучение влияния поляризации на нелинейно-оптический отклик, индуцируемый высокомолекулярными соединениями в НЖК. Эти задачи также рассмотрены в рамках диссертации.

В НЖКП, как и в НЖК, имеет место упругая деформация поля директора под действием электрического и магнитного полей, в пороговой геометрии наблюдается переход Фредерикса. Однако, насколько нам известно, эффект, аналогичный переориентации директора НЖК в световом поле, для НЖКП не наблюдался. Эффекты светоиндуцированной ориентации исследовались только для сильно поглощающих НЖКП, содержащих азобензольные фрагменты с массовой долей ~20% [10,13,79–85]. В таких НЖКП, также как и в аморфных полимерах, под действием света происходит значительное изменение параметра порядка и наведение оптической оси в направлении светового поля. При этом среда становится в общем случае двуосной.

В диссертации будет исследована ориентационная нелинейность НЖКП и НЖКП, легированных красителями. Поскольку нелинейность жидкого кристалла, индуцированная поглощающей добавкой, определяется, в частности, коэффициентом ее вращательной диффузии [60], данный эффект может быть в большей степени проявляться в такой более вязкой среде, как НЖКП.

Большие значения нелинейности НЖК привлекательны для создания опто-оптических переключателей [86–88], а также для фильтрации изображения [89–91]. В данной работе будут продемонстрированы возможности применения рассматриваемых жидкокристаллических систем для этих целей.

## **2. Цели и задачи работы**

Общей целью диссертации является поиск и выяснение свойств жидкокристаллических полимеров и композитных систем, обладающих большим нелинейно-оптическим откликом. Достижения этой цели предполагает решение ряда задач:

1. Установление закономерностей влияния молекулярной массы и строения высокомолекулярных поглощающих добавок на ориентационную нелинейность НЖК. Сравнительное изучение фотоизомеризации низко- и высокомолекулярных поглощающих добавок в нематической матрице и ориентационной нелинейности этих жидкокристаллических систем.
2. Поиск светоиндуцированных ориентационных эффектов в прозрачных НЖКП и НЖКП, легированных красителями.
3. Выяснение характера влияния поляризации светового поля на ориентационные переходы первого и второго рода в НЖК с примесью дендримеров.
4. Построение фазовых диаграмм состояния НЖК с примесью высокомолекулярных соединений в низкочастотном и световом электрических полях.

5. Выяснение возможности применения ориентационной оптической нелинейности НЖК и НЖКП для создания фильтров Цернике, а также возможности опто-оптической модуляции в нематической твист-ячейке.

### **3. Научная новизна**

1. Обнаружена и исследована светоиндуцированная переориентация директора НЖКП и НЖКП с поглощающими добавками. При нормальном падении света на НЖКП с добавкой азокрасителя проявляется пороговая переориентация, аналогичная переходу Фредерикса в низкочастотных полях.
2. Установлено влияние молекулярной массы поглощающих высокомолекулярных добавок на нелинейно-оптический отклик НЖК. Измерены концентрации транс- и цис-изомеров в световом поле и определен вклад каждого из изомеров в формирование вращающего момента в НЖК.
3. Установлено влияние поляризации света на ориентационную нелинейность НЖК с высокомолекулярной добавкой.
4. Построена модель ориентационных переходов, использующая разложение вращающих моментов, действующих на директор НЖК, по углу поворота директора. Построены фазовые диаграммы состояний НЖК в зависимости от интенсивности и поляризации света, а также от напряжения приложенного низкочастотного поля.
5. Реализован обратимый ориентационный переход первого рода при одновременном воздействии светового и низкочастотного электрического поля, обусловленный преднаклоном директора на подложках НЖК. Построена теоретическая модель этого эффекта, согласующаяся с экспериментом.
6. Реализовано светоиндуцированное изменение пропускания нематической твист-ячейки, обусловленное переориентацией директора НЖК.
7. Осуществлена визуализация фазового объекта в фазоконтрастной схеме с нелинейным фильтром Цернике, в качестве которого использовались НЖК или НЖКП, обладающие ориентационной нелинейностью. Реализована

перестройка контраста изображения при изменении угла падения светового пучка на ячейку НЖК.

#### **4. Практическая значимость**

Оптические нелинейности жидкокристаллических систем позволяют получать и исследовать различные нелинейно-оптические явления, такие как самофокусировка и самодефокусировка светового пучка, формирование оптических солитонов, обращение волнового фронта в поле маломощных (непрерывных) лазеров. Жидкокристаллические системы представляют несомненный интерес для создания опто-оптических модуляторов, переключателей, ограничителей мощности. Достигнутые в рамках диссертации нелинейности ( $n_2 \sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вт}$ ) позволяют воздействовать на нематические среды слабыми световыми полями некогерентных источников.

Светоиндуцированные эффекты в нематических жидких кристаллах и жидкокристаллических полимерах могут служить моделью для изучения взаимодействия света с более сложными, в том числе биологическими, мезофазными объектами.

#### **5. Защищаемые положения**

1. Эффективность ориентирующего действия света на НЖК возрастает при увеличении молекулярной массы поглощающих добавок (при одинаковой концентрации хромофоров в среде). При переходе от мономера к дендимеру увеличиваются факторы усиления вращающего момента (по сравнению с нелегированной матрицей), связанные с транс- и цис-изомерами хромофоров. Это возрастание более существенно (в 4 раза) для транс-изомера, что соответствует переходу от знакопеременной оптической нелинейности НЖК к отрицательной.
2. В НЖКП с примесью азокрасителя проявляется светоиндуцированный ориентационный переход второго рода, являющийся аналогом перехода Фредерикса в низкочастотных полях. Коэффициент ориентационной

оптической нелинейности НЖКП на порядок превышает максимально достигнутое значение для низкомолекулярных композитных систем, обладающих тем же поглощением, и составляет  $n_2 \sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вт}$ .

3. Разработана модель ориентационных переходов первого и второго рода в поглощающих НЖК под действием электрического и светового полей, основанная на разложении вращающих моментов, действующих на директор НЖК, по углу поворота директора.
4. При одновременном действии светового и низкочастотного электрического полей на НЖК с отрицательной ориентационной нелинейностью реализуется светоиндуцированный ориентационный переход первого рода с гистерезисом поля директора НЖК, обусловленный преднаклоном директора на границах жидкокристаллического слоя.

## 6. Публикации

Основные результаты диссертации, опубликованные в рецензируемых изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science:

1. I.A. Budagovsky, V.N. Ochkin, S.A. Shvetsov, M.P. Smayev, A.S. Zolot'ko, D.A. Brazhnikov, N.I. Boiko, and M.I. Barnik, "Optical director reorientation in NLCs doped with light-absorbing codendrimers of different generations", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **544**, pp. 112-118 (2011).
2. И.А. Будаговский, А.С. Золотко, В.Н. Очкин, М.П. Смаев, С.А. Швецов, А.Ю. Бобровский, Н.И. Бойко, В.П. Шибаяев, М.И. Барник, "Ориентационная оптическая нелинейность нематических жидких кристаллов, индуцированная высокомолекулярными азосодержащими соединениями", *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, **53**, № 8, с. 1337-1348 (2011).
3. А.С. Золотко, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н.И. Бойко, М.И. Барник, "Светоиндуцированные ориентационные переходы первого рода в нематическом жидком кристалле в присутствии обыкновенной волны", *Квантовая электроника*, **42**, № 4, с. 327-331 (2012).

4. I.A. Budagovsky, D.S. Pavlov, S.A. Shvetsov, M.P. Smayev, A.S. Zolot'ko, N.I. Boiko, M.I. Barnik, "Light interaction with NLCs doped with comb-shaped azopolymers with different degrees of polymerization", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **561**, pp. 89-96 (2012).
5. I.A. Budagovsky, D.S. Pavlov, S.A. Shvetsov, M.P. Smayev, A.S. Zolot'ko, N.I. Boiko, M.I. Barnik, "First-order light-induced orientation transition in nematic liquid crystal in the presence of low-frequency electric field", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, no. 2, 021112 (2012).
6. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, Т.Е. Ковальская, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н.И. Бойко, М.И. Барник, "Исследование светоиндуцированной переориентации директора нематических жидких кристаллов по динамике двулучепреломления", *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 1, с. 10-19 (2013).
7. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, Т.Е. Ковальская, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н.И. Бойко, М.А. Бугаков, М.И. Барник, "Светоиндуцированная ориентация молекул нематического жидкого кристалла с примесью гребнеобразных полимеров с различным пространственным распределением хромофоров", *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 5, с. 29-36 (2014).
8. А.С. Золотько, В.Н. Очкин, М.П. Смаев, С.А. Швецов, "Фазовые диаграммы ориентационных переходов в поглощающих НЖК", *ЖЭТФ*, **147**, № 5, с. 1045-1052 (2015)
9. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, М.П. Смаев, С.А. Швецов, А.Ю. Бобровский, "Ориентирующее воздействие света на жидкокристаллический полимер с добавкой азокрасителя", *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 8, с. 3-9 (2015).
10. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, В.Н. Очкин, С.А. Швецов, А.Ю. Бобровский, Н.И. Бойко, В.П. Шibaев, "Светоиндуцированный ориентационный переход в нематическом жидкокристаллическом полимере", *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 4, с. 22-27 (2016).

11. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н.И. Бойко, "Ориентационный оптический момент в нематическом жидком кристалле, обусловленный транс- и цис-изомерами низко- и высокомолекулярных соединений", Краткие сообщения по физике ФИАН, № 5, с. 45-53 (2016).

## **7. Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались на 5-й и 6-й Всероссийских Каргинских конференциях "Полимеры - 2010" и "Полимеры - 2014" (Москва, 2010 и 2014), 23-й Международной конференции по жидким кристаллам (Краков, Польша, 2010), Международных конференциях по когерентной и нелинейной оптике (Казань, 2010) и (Москва, 2013), 3-м Международном семинаре по жидким кристаллам для фотоники (Эльче, Испания, 2010), IV Школе-семинаре «Инновационные аспекты фундаментальных исследований», (Звенигород-Москва, 2010), 53-й, 55-й и 57-й Научных конференциях МФТИ (Москва-Долгопрудный, 2010, 2012 и 2014), XIV Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2010), 14-ом и 15-ом Международных семинарах по оптике жидких кристаллов (Ереван, Армения, 2011) и (Гонолулу, США, 2013), V-ой Всероссийской молодежной конференции «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики» (Москва, 2011), Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, 2012), XIV и XV Школах молодых ученых «Актуальные проблемы физики» (Звенигород, 2012) и (Москва 2014), XX-й конференции по жидким кристаллам (Миколайки, Польша, 2013), 12-й Европейской конференции по жидким кристаллам (Родос, Греция, 2013), V-ой и VI-ой Всероссийских молодёжных конференциях по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики (Москва, 2013 и 2015), Международной конференции по передовым лазерным технологиям (Кассис, Франция, 2014), VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, 2014), IV Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, 2015), 13-ой Международной научно-

технической конференции «Оптические методы исследования потоков» (Москва, 2015), Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2015» (Санкт-Петербург, 2015), XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам (МГУ, Москва, 2016).

Материал диссертации докладывался и обсуждался на семинарах Отдела оптики низкотемпературной плазмы и аспирантских семинарах ФИАН.

## **8. Личный вклад автора**

Автор участвовал в постановке задач исследований, приготовлении экспериментальных образцов, проведении экспериментов, разработке теоретических моделей, производил численные расчеты. Все материалы, представленные в диссертации, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

## **9. Структура диссертации**

Диссертация состоит из Введения, четырех глав и Заключения. Во введении приводятся обоснование актуальности диссертационной работы, ее цели, новизна, практическая значимость, и описана ее структура. Изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященной электро-оптическим и нелинейно-оптическим эффектам в НЖК. Рассмотрено взаимодействие света и низкочастотного электрического поля с НЖК без поглощающих добавок и НЖК, легированных красителями.

Во второй главе приведены результаты исследования молекулярной массы и строения поглощающих добавок на ориентационную оптическую нелинейность НЖК. Определены концентрации изомеров в световом поле и произведена оценка вкладов цис- и транс-изомеров в ориентационный оптический момент, действующих на директор НЖК.

Третья глава посвящена изучению светоиндуцированной переориентации директора в НЖКП, а также в НЖКП, с поглощающими добавками.



В четвертой главе рассмотрены нелинейно-оптические эффекты, проявляющиеся в НЖК и НЖКП с поглощающими добавками. Рассмотрено влияние поляризации на ориентационные переходы первого и второго рода в поглощающих НЖК. Экспериментально и теоретически изучены ориентационные переходы первого рода под действием электрического и светового полей, обусловленные геометрией взаимодействия этих полей с НЖК. Получена опто-оптическая модуляция в нематической твист-ячейке, обусловленная светоиндуцированной переориентацией директора НЖК. Предложено использование НЖК и НЖКП в качестве фильтров Цернике, обладающих ориентационным нелинейно-оптическим откликом.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Строение и свойства жидких кристаллов и жидкокристаллических полимеров

Термотропные жидкие кристаллы является промежуточной фазой между твердым телом и жидкостью [1,3–5]. Жидкокристаллическая (мезоморфная) фаза проявляется при определенном интервале температур, обычно при переходе из жидкого состояние в кристаллическое. Жидкие кристаллы состоят из жестких стержнеобразных (каламитики) или дискообразных (дискотики) молекул. Именно анизотропия формы молекул определяет наличие в таких средах ориентационного порядка.

Мезофазы обладают большим разнообразием надмолекулярных структур. При этом одному и тому же веществу может быть присуще несколько различных жидкокристаллических фаз (полиморфизм). Существует четыре основных типа жидкокристаллических фаз, которые характеризуются наличием различной степени трансляционного порядка: нематики (нет трансляционного порядка), смектики (одномерный трансляционный порядок) и трехмерно скореллированные структуры.

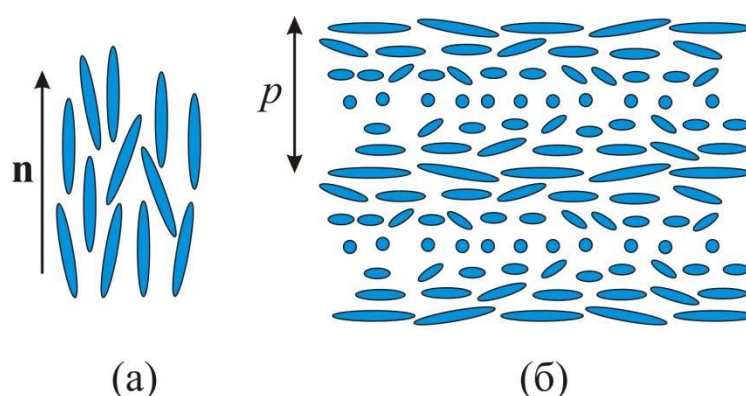


Рис.1.1. Нематическая N (а) и холестерическая N\* фазы жидкого кристалла.

Наиболее простой фазой, обладающей только ориентационным порядком является нематическая фаза N (рис 1.1а). Направление преимущественной ориентации молекул определяется единичным вектором, директором  $\mathbf{n}$ .

Нематический жидкий кристалл (НЖК) оптически одноосен (директор совпадает по направлению с оптической осью) и обладает сильным положительным (в случае каламитиков) двулучепреломлением. В НЖК оптическая анизотропия  $\Delta n_{\max} = n_{\parallel} - n_{\perp}$  ( $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  – показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волны) достигает значений  $\sim 0.2$ . Если молекулы жидкого кристалла хиральны, то есть не эквивалентны своему отражению, жидкий кристалл может обладать спиралевидной структурой (рис. 1.1б). Такая фаза (холестерическая) характеризуется шагом спирали  $p$ . Холестерические жидкие кристаллы  $N^*$  обладают уникальными оптическими свойствами: они могут отражать свет определенной длины волны и поляризации, а также поворачивать плоскость поляризации света [3,4,92]. Холестерики с добавками красителей могут выступать в роли активных сред с распределенной обратной связью [93].

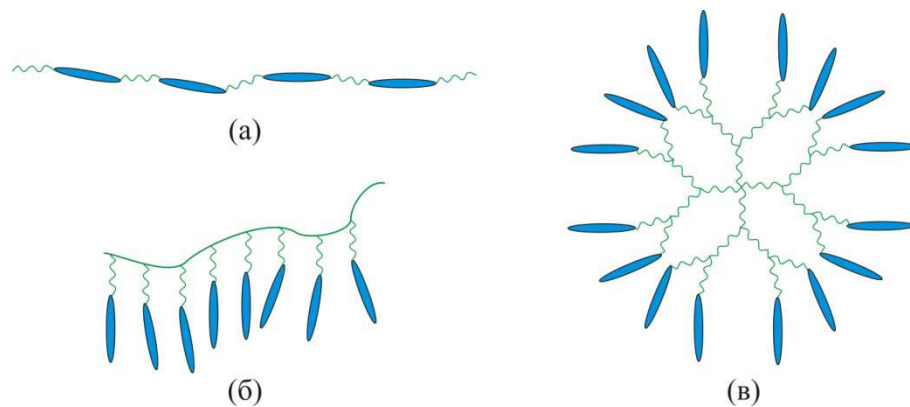


Рис. 1.2. Структуры жидкокристаллических полимеров, состоящих из мезогенных фрагментов с гибкими развязками в (а) основной и (б) боковой цепях, (в) дендримера второй генерации с терминальными мезогенными фрагментами (номер генерации дендримера определяется числом ветвящихся слоев).

Жидкокристаллическая фаза присуща не только низкомолекулярным соединениям, но и полимерам [8,9]. Жидкокристаллические полимеры (ЖКП) состоят из жестких мезогенных фрагментов, соединенных гибкими развязками (спейсерами) в основной цепи (рис. 1.2а) или присоединенных к основной цепи в качестве боковых фрагментов (рис. 1.2б). Полимеры могут иметь и более сложную разветвленную структуру. Так, например, дендримеры состоят из

разветвленных цепей (Рис. 1.2в). ЖКП, как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, могут быть термотропными либо лиотропными, и подчиняются той же классификации (нематики, смектики, холестерики).

ЖКП имеют ряд принципиальных отличий от низкомолекулярных жидких кристаллов. Прежде всего, это большая вязкость и, соответственно, медленные релаксационные процессы. Термотропные ЖКП могут продолжительное время существовать стекловидной форме - неравновесном состоянии, аналогичном переохлажденной жидкости. В стекловидном состоянии существенно возрастает жесткость полимерной цепи, поэтому структура полимера может оставаться неизменной в течение длительного времени (порядка нескольких месяцев или даже лет). Переход из жидкокристаллического (текучего) в стекловидное состояние зависит от скорости изменения температуры и определяется скачком теплоемкости.

Мерой ориентационного порядка жидких кристаллов является параметр порядка [3,4]:

$$S = 1 / 2(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1), \quad (1.1)$$

где  $\theta$  – угол между осью отдельной молекулы и директором жидкого кристалла, угловые скобки обозначают усреднение по углам  $\theta$ . В кристаллической фазе  $S = 1$ , в изотропной фазе  $S = 0$ . Для ЖКП параметр порядка определяет степень ориентации мезогенных фрагментов полимера.

## 1.2. Однородная ориентация жидких кристаллов

В неориентированных жидких кристаллах директор в каждой точке направлен произвольным образом. Для однородной ориентации жидкого кристалла обычно используются плоскопараллельные стеклянные ячейки, разделенные прокладками толщиной 5-100 мкм. Внутренние поверхности подложек обрабатываются ориентантом, веществом, задающим направление ориентации жидкого кристалла вблизи подложек. Ориентирующая поверхность

определяется энергией сцепления и углом преднаклона  $\psi_0$ . Ориентация молекул у поверхности подложек обеспечивает однородную ориентацию в объеме образца.

Гомеотропная ориентация НЖК, при которой директор перпендикулярен подложкам, достигается за счет поверхностно-активного вещества, нанесенного на подложки ячейки.

Для планарной ориентации, при которой директор расположен параллельно подложкам жидкокристаллической ячейки, обычно используется натирание ориентирующего слоя тканью в одном направлении. Полученный при натирании микрорельеф определяет направление ориентации молекул в определенном направлении. Подложки ячейки обычно собраны таким образом, чтобы направления их натирания были направлены в противоположенные стороны. Такой подход не приводит к деформации жидкого кристалла, однако, вносит небольшой преднаклон  $\psi_0 \sim 1-10^\circ$ .

В твист-ячейках направления натирания на стеклянных подложках перпендикулярны друг другу. Распределение директора НЖК в такой ячейке описывает половину витка спирали. Для устранения неопределенности направления закрутки в НЖК обычно добавляют небольшое количество оптически активного соединения (например, ХЖК).

Оптическая ориентация НЖК может быть получена за счет изменения граничных условий под действием света (эффект фотоориентации) [94]. Для фотоориентации обычно используются фотоактивные соединения, нанесенные на подложки жидкокристаллической ячейки. В качестве таких ориентантов применяются вещества, ориентационная упорядоченность которых изменяется под действием поляризованного света. Фотоориентация также возможна при адсорбции красителя, растворенного в объеме жидкого кристалла.

Для однородной ориентации жидкокристаллических полимеров применяются те же методы, что и для НЖК.

### 1.3. Переориентация директора НЖК и НЖКП в электрическом и магнитном полях

Воздействие внешних (магнитных и электрических) полей приводит к повороту директора НЖК. При взаимно перпендикулярных (или параллельных) направлениях вектора  $\mathbf{n}$  и внешнего поля поворот директора является пороговым (переход Фредерикса) [3,4]. Переориентацию директора во внешних полях можно рассматривать, как фазовый переход второго рода, используя в качестве параметра порядка угол поворота директора, а в качестве «температуры» - квадрат напряженности электрического или магнитного поля [95]. При ориентационных переходах, также как и при структурных, вблизи порога наблюдаются критические явления [96].

Рассмотрим эффект переориентации директора на примере планарного НЖК толщиной  $L$ , к подложкам которого приложено низкочастотное электрическое поле  $\mathbf{G}$  (рис. 1.3а). В случае переменного электрического поля под величиной напряженности  $\mathbf{G}$  следует понимать его среднеквадратичное значение. Момент вращения, вызванный электрическим полем определяется выражением

$$\Gamma_G = \Delta\varepsilon_G (\mathbf{nG})[\mathbf{nG}] / 4\pi. \quad (1.2)$$

В зависимости от знака диэлектрической анизотропии, директор может поворачиваться как к направлению электрического поля (при  $\Delta\varepsilon_G > 0$ ), так и перпендикулярно ему (при  $\Delta\varepsilon_G < 0$ ). В контексте рассматриваемой геометрии (рис. 1.3а) будем полагать, что  $\Delta\varepsilon_G > 0$ .

Этот момент в стационарном случае будет компенсироваться моментами упругих и вязких сил

$$\Gamma_{\text{elast}} = K [\mathbf{n} \times \Delta \mathbf{n}], \quad (1.3)$$

$$\Gamma_{\text{visc}} = -\gamma \left[ \mathbf{n} \times \frac{d\mathbf{n}}{dt} \right], \quad (1.4)$$

где  $K$  – упругая постоянная Франка (в одноконстантном приближении),  $\gamma$ - коэффициент вращательной вязкости.

Приравняв нулю сумму моментов (1.2)-(1.4), получим уравнение для угла  $\psi$  поворота директора

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} + \delta \sin \psi \cos \psi, \quad (1.5)$$

где  $\tau = t/\tau_0$  ( $\tau_0 = \gamma L^2/\pi^2 K$ ),  $\zeta = \pi y/L$ ,  $\delta_G = \Delta \varepsilon_G |G|^2 L^2 / 4\pi^3 K$  – безразмерный квадрат низкочастотного поля.

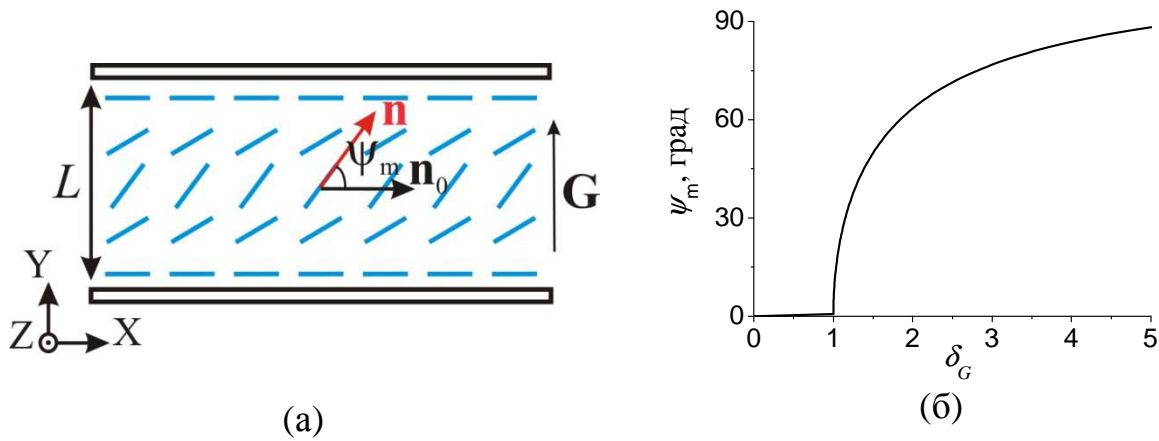


Рис. 1.3. (а) переориентация директора  $\mathbf{n}$  планарного НЖК под действием светового поля  $\mathbf{G}$ :  $\mathbf{n}_0$  – недеформированный директор,  $L$  – толщина жидкокристаллического слоя,  $\psi_m$  - угол поворота директора в центральном слое НЖК (при  $y = L/2$ ). Линии указывают локальную ориентацию директора. (б) зависимость угла  $\psi_m$  от безразмерного квадрата напряжения  $\delta_G$ .

Для решения (1.5) аппроксимируем пространственное распределение угла поворота директора синусоидальным профилем

$$\psi = \psi_m \sin \zeta, \quad (1.6)$$

где  $\psi_m$  – угол поворота директора в центральном слое НЖК (при  $y = L/2$ ). Домножая (1.5) на  $\sin \zeta$  и интегрируя по сегменту  $0 < \zeta < \pi$ , получим

$$\frac{d\psi_m}{d\tau} = \psi_m + \delta_G J_1(2\psi_m), \quad (1.7)$$

где  $J_1$  - функция Бесселя первого порядка. В приближении малых углов  $\psi_m$  выражение (1.7) перейдет в

$$\frac{d\psi_m}{d\tau} = \psi_m (\delta_G - 1). \quad (1.8)$$

Последнее выражение показывает, что тривиальное решение  $\psi_m = 0$  устойчиво при  $\delta < 1$ , т.е. переориентация директора (переход Фредерикса) носит пороговый характер (рис. 1.3б). Аналогичный вывод можно сделать для магнитного поля, формально заменив электрическую напряженность  $\mathbf{E}$  на магнитную  $\mathbf{H}$ , а диэлектрическую анизотропию  $\Delta\epsilon$  на диамагнитную  $\Delta\chi$ .

Упругие деформации в электрических и магнитных полях наблюдаются и в гребнеобразных НЖКП с мезогенными боковыми фрагментами. Под действием электрического поля, приложенного к подложкам однородно ориентированного НЖКП, происходит пороговая переориентация директора (переход Фредерикса) [17]. При этом, время переориентации НЖКП в несколько раз выше, чем для низкомолекулярного нематика. При использовании НЖКП, содержащего фотохромные фрагменты, переориентация директора под действием электрического поля обеспечивает изменение поглощения жидкокристаллической ячейки [18,19].

В [21,22,24] методом парамагнитного резонанса исследовались упругие деформации однородно ориентированных гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми фрагментами под действием магнитного поля. Было показано, что переориентация директора обратима и осуществляется без разрушения мономерной структуры. В работах [23,26] был экспериментально исследован переход Фредерикса в магнитном поле, изучены вязкоупругие свойства при различных температурах. Коэффициенты вращательной вязкости НЖКП на 2-3 порядка превышают соответствующие значения на



низкомолекулярных нематиков; при этом зависимость вращательной вязкости от длины полимерной цепи описывается экспоненциальной зависимостью. В то же время упругие постоянные сравнимы по порядку величины с низкомолекулярными НЖК.

В переориентации могут участвовать в основном мезогенные фрагменты, тогда как основная полимерная цепь остается неподвижной [20], или же мезогенные фрагменты могут поворачиваться вместе с полимерной цепью [21]. Эти различия могут быть связаны с длиной полимерной цепи, ее жесткостью, а также жесткостью спейсеров, соединяющих мезогенные фрагменты с полимерной цепью.

#### 1.4. Светоиндуцированная переориентация директора НЖК

Деформация поля директора НЖК может происходить под действием света [34–41]. Электрическое поле световой волны, также как и низкочастотное электрическое поле, приводит к переориентации молекул жидкого кристалла. Вращающий момент, действующий молекулы со стороны светового поля, определяется соотношением

$$\Gamma_{opt} = \frac{\Delta\epsilon |E|^2}{8\pi} (\mathbf{n}\mathbf{e}) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}], \quad (1.9)$$

в котором  $\Delta\epsilon$  - диэлектрическая анизотропия на световой частоте,  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{E}$  – единичный вектор поляризации и амплитуда напряженности электрического поля световой волны. Для оптических частот  $\Delta\epsilon > 0$  (для каламитиков), поэтому директор НЖК под действием света стремится ориентироваться параллельно электрическому полю, увеличивая показатель преломления необыкновенной волны. При нормальном падении света на гомеотропный НЖК имеет место пороговая переориентация директора, аналогичная переходу Фредерикса в низкочастотных полях [37].

Однако воздействие светового поля на НЖК несет ряд отличий от воздействия низкочастотных полей. Прежде всего, переориентация директора сложным образом зависит от поляризации света. Так, например, световая волна, нормально падающая на планарный НЖК и поляризованная перпендикулярно директору (обыкновенная волна), не приводит к переориентации в отличие от низкочастотного электрического поля, имеющего тоже направление. Ограниченность светового пучка, сфокусированного на ячейку НЖК, приводит к увеличению пороговой мощности, так как деформации директора препятствуют поперечные упругие силы [40]. Пороговая мощность светового пучка с перетяжкой  $w_0$  определяется соотношением

$$P = \frac{\pi c n K}{\Delta \epsilon} \left( \frac{1}{g} + 1 \right)^2, \quad (1.10)$$

где  $g = \sqrt{2}L / \pi w_0$  - геометрический фактор,  $n$  - показатель преломления,  $c$  - скорость света.

Светоиндуцированный ориентационный переход является переходом второго рода: состояние системы (угол поворота директора) изменяется непрерывно от интенсивности светового пучка [97]. Переход первого рода, характеризующийся скачкообразным изменением состояния системы, был предсказан в работах [97,98]. Скачкообразная переориентация, сопровождающаяся гистерезисом поля директора, возможна при большой оптической анизотропии и определенном соотношении между константами упругости Франка. Однако НЖК, удовлетворяющие необходимым требованиям, найдены не были. Ориентационный переход первого рода был экспериментально получен при приложении к НЖК стабилизирующего электрического или магнитного полей [42–44]. Скачкообразная переориентация также возможна под действием электрического и светового полей, обусловленная поперечной неоднородностью поля директора вследствие ограниченности светового пучка [45].

Использование поглощающих добавок (~ 0.1 % по массе) может приводить к значительному (на порядок) увеличению ориентационной оптической нелинейности НЖК [59–66,71–73]. Так как концентрация красителя мала, вдали от точки фазового перехода НЖК в изотропное состояние эффекты, связанные с изменением параметра порядка нематической матрицы при поглощении света красителем и нагревом НЖК, незначительны. Увеличение нелинейности в таких системах обусловлено возрастанием оптического вращающего момента. Момент, действующий на директор НЖК, можно представить в виде

$$\Gamma_{dye} = \eta \Gamma_{opt}, \quad (1.11)$$

где  $\eta$  – фактор усиления, пропорциональный концентрации добавки. В зависимости от жидкокристаллической системы  $\eta$  может быть как положительным, так и отрицательным. В последнем случае директор поворачивается от светового поля, уменьшая показатель преломления необыкновенной волны.

Теоретическое рассмотрение этого эффекта на сегодняшний день не является завершенным. Первая микроскопическая модель данного эффекта была разработана И. Яноши [99]. В ней рассматривается динамика изменения распределений молекул красителя при их возбуждении светом, учитывается вращательное броуновское движение в потенциале среднего поля Майера-Заупе. Величина светоиндуцированного ориентационного отклика определяется сечениями поглощения, потенциалами взаимодействия молекул красителя в основном и возбужденном состоянии, временем жизни возбужденного состояния и временами вращательной диффузии молекул. Развитие этой модели с учетом различных приближений (соотношение времен жизни возбужденного состояния и времени вращательной диффузии, учет цис-транс фотоизомеризации) получило в работах [100–102]. Механизм усиления нелинейно-оптического отклика может быть также связан с нецентральностью потенциала взаимодействия молекул матрицы с молекулами красителя [103].

Принципиальными эффектами в возникновении светоиндуцированного вращающего момента является возбуждение молекул красителя, селективное по направлению, и изменение межмолекулярного взаимодействия с молекулами матрицы.

В случае фотоконформационно активных (азобензольных) поглощающих соединений фактор усиления  $\eta$  зависит от геометрии взаимодействия НЖК и светового пучка. Так, например, в НЖК с добавками низкомолекулярных азокрасителей проявляется знакопеременная оптическая нелинейность (при увеличении угла  $\Psi$  между падающим световым полем и директором фактор усиления  $\eta$  уменьшается, переходя от положительных значений к отрицательным) [70].

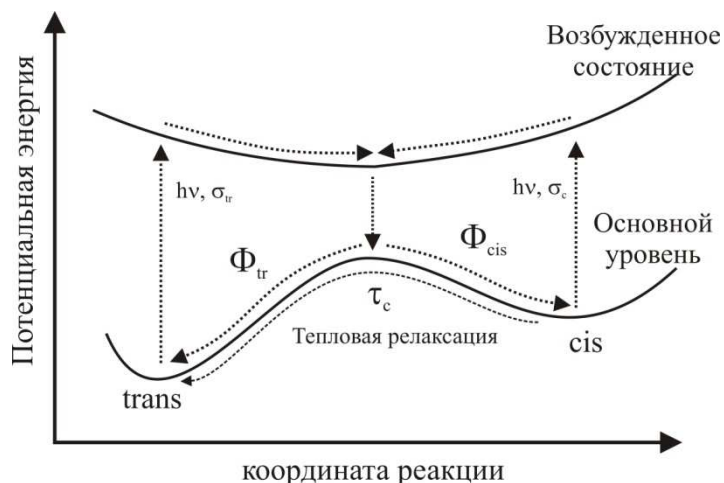


Рис. 1.4. Упрощенная схема цис-транс фотоизомеризации азобензольного соединения.  $\Phi_{tr}$ ,  $\Phi_{cis}$ ,  $\sigma_{tr}$ ,  $\sigma_{cis}$  — квантовые выходы и сечения поглощения транс- и цис-изомеров,  $\tau_c$  — время тепловой релаксации цис-изомера. Под координатой реакции понимается величина, определяющая взаимное расположение бензольных групп в молекуле.

Поясним, следуя [71,72], связь фотоизомеризации азодобавок и свойств ориентационной нелинейности. При поглощении светового кванта азомолекула переходит в возбужденное состояние, а затем релаксирует с вероятностью  $\Phi_{tr}$  в транс- и с вероятностью  $\Phi_{cis}$  ( $\Phi_{cis} = 1 - \Phi_{tr}$ ) в цис-состояние (рис. 1.4). Таким образом, транс-изомер (соответствует основной конфигурации молекулы) после

возбуждения световым квантом может перейти в цис-состояние. Цис-изомер может перейти в транс-состояние под действием света или в результате тепловой релаксации.

Возбуждение цис-изомеров индуцируют положительную нелинейность, в то время как возбуждение транс-изомеров - отрицательную. Поэтому нелинейно-оптический отклик НЖК зависит от концентраций цис- и транс-изомеров азобензольных фрагментов в световом поле. Фактор усиления может быть выражен через относительные концентрации транс-  $X_{tr} = N_{tr} / N_0$  и цис-изомеров  $X_{cis} = N_{cis} / N_0$  ( $N_{tr}$ ,  $N_{cis}$ ,  $N_0$  – концентрации транс-, цис- изомеров и их суммарная концентрация) и факторы усиления  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{cis}$  для случаев, когда все азохромофоры находятся в транс- или цис-состоянии

$$\eta = \eta_{tr} X_{tr} + \eta_{cis} X_{cis}. \quad (1.12)$$

Транс-изомер имеет палочкообразную форму, поэтому в большей степени, чем цис-изомер, ориентируется вдоль директора. Как следствие, вероятность поглощения транс-изомером светового кванта сильнее зависит от угла  $\Psi$  между световым полем и директором. Различие этих зависимостей объясняет изменение соотношения концентраций изомеров и, соответственно, фактора усиления от угла  $\Psi$ .

Для большинства высокомолекулярных добавок  $\eta < 0$ , независимо то геометрии взаимодействия [74–76]. При переходе от низкомолекулярных к высокомолекулярным добавкам существенно (в несколько раз) возрастает величина фактора усиления. Так величина фактора усиления, отнесенная к поглощению,  $|\eta_{ad}| = |\eta| / (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$  для НЖК с добавкой гребнеобразного полимера составляет  $|\eta_{ad}| = 2.3$  см [74]. Эта значение в несколько раз превышает известные из литературы значения  $|\eta_{ad}|$  для низкомолекулярных красителей.

Если фактор усиления  $\eta$  отрицателен и значительно возрастает по модулю с увеличением угла  $\Psi$ , то такая зависимость позволяет реализовать чисто оптический переход первого рода [77,78]. Так, при нормальном падении

необыкновенной световой волны на планарный НЖК с добавкой азобензольного дендримера второй генерации наблюдался светоиндуцированный переход первого рода, сопровождаемый широкой областью бистабильности. В [78,104] было показано, что приложение к подложкам НЖК напряжения приводит к уменьшению области бистабильности, уменьшению порогов перехода и, в итоге, к исчезновению перехода первого рода. Таким образом, с помощью дополнительного электрического поля можно управлять режимом переориентации директора НЖК.

Для описания наблюдаемых ориентационных переходов использовалось следующее приближение для зависимости фактора усиления от угла  $\Psi$

$$\eta = -\eta_0(1 + m \sin^2 \Psi) \quad (1.13)$$

где  $\eta_0, m > 0$  – константы. Параметр  $m$  характеризует глубину положительной обратной связи между  $\eta$  и  $\Psi$ . Из решения уравнения баланса моментов следует, что для существования перехода первого рода необходимо выполнение условия  $m > 0.8$ .

### **1.5. Нарушение режима Могена распространения света в твист-ячейке**

В электрооптике для создания модуляторов света, а также в дисплейных технологиях широко используются твист-ячейки. В случае, когда характерная разность оптических путей необыкновенной и обыкновенной волн превышает длину волны света  $\lambda$ , т.е. выполняется условие режима Могена  $\lambda \ll \Delta n \cdot p$ , поляризация светового пучка при прохождении твист-ячейки поворачивается на  $90^\circ$  [4–6]. В противном случае, при  $\lambda > \Delta n \cdot p$ , поворот поляризации светового пучка не происходит. При достаточно больших толщинах ячейки ( $L > 10$  мкм) условие Могена выполняется для всех длин волн видимого диапазона. В параллельных поляризаторах такая ячейка не пропускает свет. При приложении низкочастотного электрического поля, намного больше порогового, директор в центральной области НЖК ориентируется практически перпендикулярно

подложкам. При этом изменение азимутального угла директора происходит только вблизи подложек, что приводит к отсечке режима Могена. Таким образом, свет проходит через деформированный электрическим полем НЖК без изменения поляризации, что ведет к просветлению ячейки в параллельных поляризаторах.

Нарушение режима Могена может происходить не только под действием электрического, но и светового поля. Изменение режима распространения света в твист-ячейке можно получить за счет фоторефрактивного эффекта при приложении постоянного напряжения к подложкам НЖК [86]. Постоянное электрическое поле экранируется зарядами вблизи подложек и слабо проникает в общем НЖК. Под действием света происходит частичное снятие экранировки в прианодной области. Проникающее электрическое поле приводит к переориентации директора НЖК и, соответственно, уменьшению показателя преломления необыкновенной волны. При этом, условие режима Могена перестает выполняться, и световой пучок проходит через НЖК без изменения поляризации.

Попытка получить модуляцию света за счет переориентации директора в световом поле была предпринята в [87]. Исследовалось нормальное падение света на твист-ячейку НЖК, легированного красителем. При увеличении мощности светового пучка выше порогового происходило резкое падение мощности на выходе из НЖК в скрещенных поляризаторах. Переключение пропускания происходило время порядка нескольких миллисекунд, при этом пороговая мощность была порядка  $10 \text{ Вт/см}^2$ . Дальнейшие исследования показали, что этот эффект связан с нагревом НЖК, уменьшением параметра порядка НЖК и, соответственно, уменьшением его анизотропии  $\Delta n$  [88].

## **1.6. Оптическая ориентация жидкокристаллических полимеров**

Эффект ориентации прозрачных (не содержащих поглощающих фрагментов) НЖКП не наблюдался. Однако хорошо известны эффекты ориентации азобензольных жидкокристаллических и аморфных полимеров [10,11].

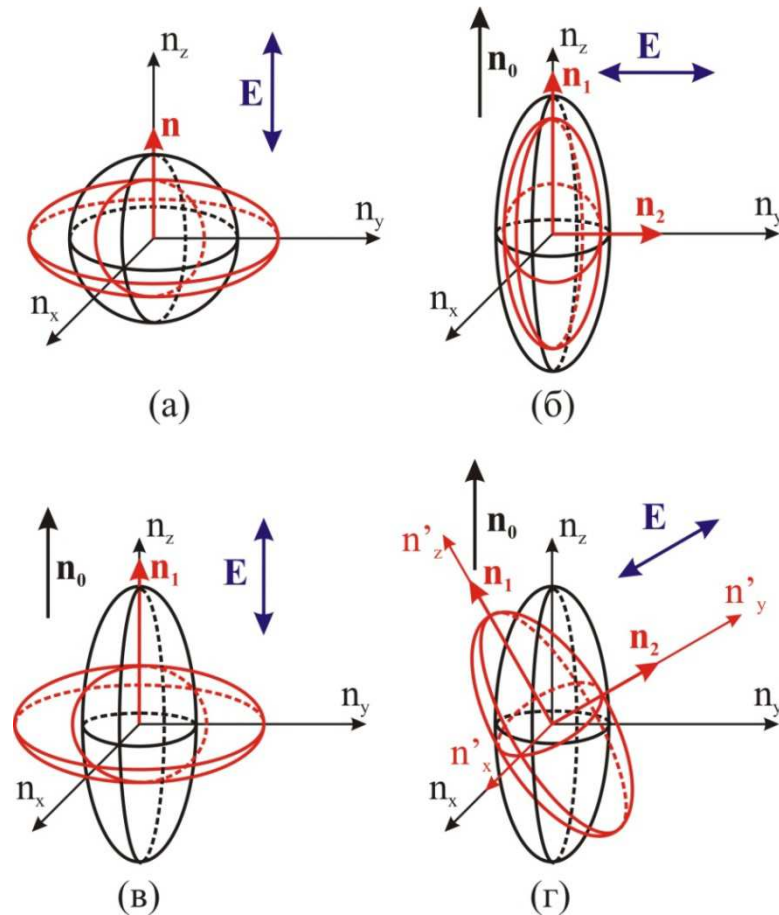


Рис. 1.5. Изменение показателей преломления (а) аморфного полимера и (б)-(г) НЖКП при различных геометриях начальной ориентации директора  $\mathbf{n}_0$  и направлениях поляризации света  $\mathbf{E}$ .

Рассмотрим сначала механизм воздействия света на аморфный гребнеобразный полимер, содержащий азобензольные боковые фрагменты. До облучения длинные оси азофрагментов полимера распределены изотропно. Возбуждение хромофоров, осциллятор поглощения которых преимущественно направлен вдоль светового поля, и их переход в цис-форму приводят к формированию анизотропии в распределении транс-изомеров. Таким образом, при воздействии линейно поляризованного света на полимер, транс изомеры преимущественно ориентируются в плоскости, ортогональной световому полю  $\mathbf{E}$ . Это обуславливает формирование оптической оси, параллельной вектору  $\mathbf{E}$  (рис. 1.5а). Показатели преломления подчиняются соотношению  $n_z < n_x = n_y$ , что соответствует отрицательному одноосному кристаллу. Наведенный светом в



аморфных полимерах параметр порядка может достигать значений, характерных для анизотропии жидких кристаллов.

Перейдем к рассмотрению воздействию света на гребнеобразные нематические ЖКП (НЖКП), содержащие азобензольные и мезогенные фрагменты. Мезогенные фрагменты обеспечивают анизотропию полимера в некотором направлении (рис. 1.5б-г). Светоиндуцированная ориентация хромофоров, обусловленная повторными актами цис-транс фотоизомеризации, приводит к перестройке азофрагментов и, вследствие межмолекулярного взаимодействия, мезогенных фрагментов. Боковые фрагменты НЖКП, как и в случае аморфного полимера, стремятся ориентироваться в плоскости, ортогональной направлению поляризации света. Если направление поляризации света  $\mathbf{E}$  ортогонально начальному положению директора  $\mathbf{n}_0$ , то полимерная пленка становится двуосной (рис. 1.5б). В этом случае выполняется соотношение  $n_y < n_x < n_z$ . При коллинеарном расположении директора  $\mathbf{n}_0$  и направления поляризации света  $\mathbf{E}$ , НЖКП продолжает оставаться одноосным, но при этом кристалл может стать отрицательным ( $n_z < n_x = n_y$ ) (рис. 1.5в). Если векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{n}_0$  направлены произвольно (и лежат в плоскости  $YZ$ ), то перестройка боковых фрагментов полимера приведет к формированию «отрицательной» оптической оси  $\mathbf{n}_2$  в направлении вектора  $\mathbf{E}$  (рис. 1.5г). Несмотря на то, что появление цис-изомеров приводит существенному уменьшению параметра порядка, в НЖКП остается начальная анизотропия мезогенных фрагментов, обусловленная их межмолекулярным взаимодействием, однако эта оптическая ось  $\mathbf{n}_1$  может располагаться только в плоскости  $YZ$  ортогонально  $\mathbf{n}_2$ . Рассмотренный случай в какой-то степени схож с переориентацией директора. При нормальном падении света на планарный НЖКП происходит как бы поворот директора от светового поля, однако, этот процесс более сложный, т.к. он сопровождается изменением параметра порядка и формированием еще одной оптической оси.

Впервые светоиндуцированное изменение ориентации НЖКП было зарегистрировано в работах [13,80]. Исследовались тонкие пленки

гребнеобразного НЖКП, содержащего азобензольные фрагменты (20-40 %). Однородная планарная ориентация достигалась за счет плоскопараллельной стеклянной ячейки толщиной 10 мкм или стеклянной подложки, обработанных полиимидом. Исследования проводились для НЖКП в стекловидном состоянии. Регистрировалась угловая диаграмма поглощения НЖКП до и после облучения (рис. 1.6). При нормальном падении на ячейку линейно-поляризованного УФ света (волновой вектор  $\mathbf{k} \parallel OX$ ), происходило уменьшение параметра порядка (более чем в 2 раза), при этом регистрировался поворот оптической оси НЖКП в направлении от светового поля. О возникновении двуосности оптической среды не сообщалось.

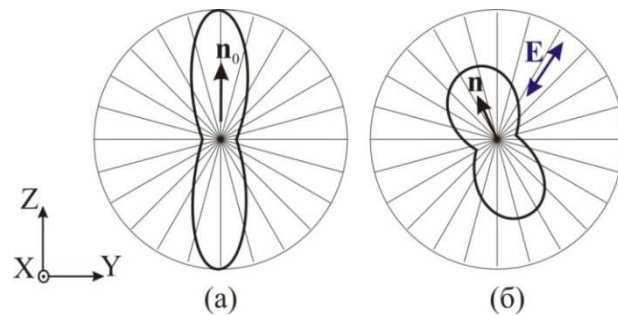


Рис. 1.6. Качественный вид диаграммы поглощения однородно ориентированного азобензольного НЖКП (а) до и (б) после облучения линейно-поляризованным светом.  $\mathbf{E}$  – напряженность светового поля,  $\mathbf{n}_0$  и  $\mathbf{n}$  – директор до и после облучения.

В гомеотропно ориентированных пленках азобензольных НЖКП наблюдался эффект светоиндуцированного двулучепреломления [81–85]. Исследования проводились как в нематической, так и в стекловидной фазе ЖКП. Было показано, что при наклонном падении светового пучка аргонового лазера на НЖКП, так, что вектор  $\mathbf{E}$  был ортогонален  $\mathbf{n}_0$  (случай 1.5б, волновой вектор  $\mathbf{k} \parallel OY$ ), среда становится двуосной ( $n_y < n_x < n_z$ ). Величина двулучепреломления  $n_x - n_y$  монотонно растет при увеличении световой мощности. При температуре, ниже точки стеклования величина  $\Delta n = n_x - n_y$  составляла  $\sim 0,001$ . В отсутствие освещения релаксация  $\Delta n$  не наблюдалась. При температуре выше точки стеклования величина  $\Delta n$  достигала значения 0,01. Это значение на порядок

меньше, чем характерные значения  $\Delta l$  для аморфных полимеров. Можно сделать вывод, межмолекулярное взаимодействие мезогенных фрагментов НЖКП «мешает» наведению светоиндуцированного двулучепреломления.

Формирование  $\Delta l$  происходило в два этапа. Первый происходил за время  $t_1 = 60$  с, был обусловлен переориентацией мезогенных фрагментов без движения полимерной цепи. В отсутствие освещения происходила релаксация за то же время по порядку величины. Второй этап с характерным временем  $t_2 = 1000$  с был обусловлен перестройкой полимерной цепи. При этом релаксация второго процесса не наблюдалась. Восстановить начальную ориентацию можно было при повороте плоскости поляризации света  $90^\circ$ . Схожее, двухэтапное, формирование двулучепреломления имеет место и для аморфных полимеров.

В заключение отметим основные отличия ориентации ЖКП в световом поле от эффекта переориентации директора в низкомолекулярных НЖК: ориентация ЖКП сопровождается сильным изменением параметра порядка и наведением «отрицательной» оптической оси в направлении светового поля  $\mathbf{E}$ .

### 1.7. Методы измерения нелинейно-оптического отклика НЖК

Одним из наиболее простых способов регистрации оптической нелинейности является метод абберационного самовоздействия светового пучка [75,105]. В этом методе световой пучок, использующийся для воздействия на НЖК, является одновременно и «считывающим».

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие света с гомеотропным НЖК (рис. 1.6). Будем считать, что в поперечном сечении лазерного пучка интенсивность имеет гауссово распределение

$$I(\rho) = I_0 \exp(-2\rho^2 / w_0^2), \quad (1.14)$$

где  $I_0$  – интенсивность на оси пучка,  $\rho$  – расстояние от оси пучка,  $w_0$  – радиус перетяжки светового пучка. Поле директора в освещенной области кристалла в плоскости, перпендикулярной световому пучку, имеет колокообразное

распределение. Эта поперечная неоднородность поля директора приводит к колокообразному искривлению плоского волнового фронта. Если нелинейный набег фазы превышает  $2\pi$  на оси пучка по отношению к его периферии, то за счет интерференции лучей с одинаковым наклоном  $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)$  в дальней зоне формируется абберационная картина в виде системы концентрических колец.

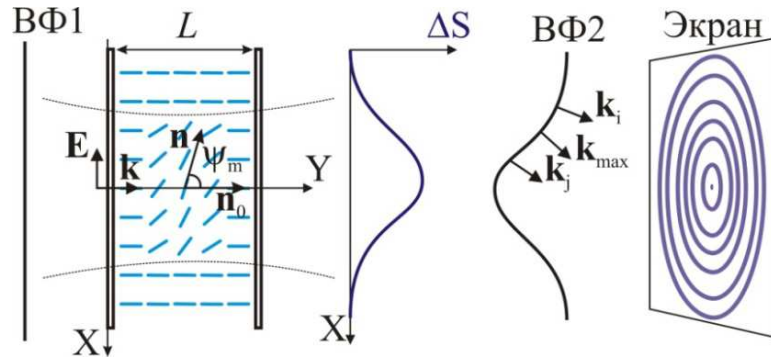


Рис. 1.6. Формирование абберационной картины самофокусировки. ВФ1 и ВФ2 – волновые фронты до и после прохождения НЖК,  $\mathbf{k}_i$  и  $\mathbf{k}_j$  – параллельные волновые векторы,  $\mathbf{k}_{\max}$  – вектор с максимальным отклонением.

По числу абберационных колец  $N$  можно определить нелинейный набег фазы  $\Delta S = 2\pi N$  и, следовательно, среднее по толщине кристалла изменение показателя преломления  $\Delta n$  для необыкновенной волны в центре пучка относительно периферии

$$\Delta n = N\lambda \cos \beta / L, \quad (1.15)$$

где  $\lambda$  – длина световой волны и  $\beta$  – угол преломления.

Связь угла поворота директора  $\psi_m$  со светоиндуцированным показателем преломления  $\Delta n$  можно получить следующим образом. Локальное значение показателя преломления необыкновенной волны в зависимости от угла поворота директора  $\psi$  получим с учетом малости  $(n_{\parallel} - n_{\perp}) / (n_{\parallel} + n_{\perp}) \ll 1$

$$n(\psi) = \frac{n_{\perp} n_{\parallel}}{\sqrt{n_{\perp}^2 \sin^2 \psi + n_{\parallel}^2 \cos^2 \psi}} \approx n_{\perp} + \delta n \sin^2 \psi, \quad (1.16)$$

где  $\delta n = n_{\parallel} \cdot (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) / 2n_{\perp}^2$ . Зависимость угла поворота директора можно аппроксимировать синусоидальным профилем

$$\psi(y) = \psi_m \sin \frac{\pi y}{L} \quad (1.17)$$

Тогда средний по толщине показатель преломления равен

$$\Delta n(\psi_m) = \frac{1}{L} \int_0^L n(y) dy = \frac{1}{2} (1 - J_0(2\psi_m)). \quad (1.18).$$

Метод абберационного самовоздействия также позволяет достаточно простым образом определить знак нелинейности. Поскольку времена ориентационной релаксации в НЖК составляют от нескольких секунд до десятков секунд, то при резком смещении ячейки НЖК относительно светового пучка распределение  $\Delta n$  практически не изменится. Если формируется фокусирующая «линза» (положительная нелинейность), то при смещении кристалла вверх относительно падающего пучка, центральный луч прошедшего пучка отклонится в направлении сдвига. При этом исчезнет нижняя часть абберационной картины. В случае отрицательной нелинейности исчезнет её верхняя часть.

Метод абберационного самовоздействия света, хотя и прост в реализации, позволяет измерять только довольно большие набег фазы  $\Delta S \gg 2\pi$  с точностью  $\sim 2\pi$ . Более точным способом регистрации поворота директора НЖК является метод двулучепреломления, при котором измеряется фазовый набег между обыкновенной и необыкновенной составляющими зондирующего пучка. Этот метод широко применяется в электрооптике [4,6]. Впервые он был применен для регистрации воздействия света на ориентацию НЖК в работах [38,39].

Суть метода заключается в регистрации интенсивности пробного (не воздействующего на НЖК) светового пучка в скрещенных поляризаторах. Световой пучок, направление линейной поляризации которого не лежит в плоскости падения, приводит к появлению в НЖК необыкновенной и

обыкновенной волн. Эти волны распространяются с разной фазовой скоростью. После прохождения НЖК поляризация света будет в общем случае эллиптической из-за сдвига фаз  $\Delta S$  между необыкновенной и обыкновенной волнами. Сдвиг фаз  $\Delta S$  определяется показателем преломления необыкновенной волны, а значит и угла поворота директора НЖК. Изменение  $\Delta S$  можно визуализировать за счет поляризатора, установленного за образцом. В общем случае, интенсивность света после анализатора определяется выражением

$$I = I_0 \left[ \cos^2(\gamma - \varphi) - \sin 2\varphi \sin 2\gamma \sin^2 \left( \frac{S_0 + \Delta S}{2} \right) \right], \quad (1.19)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего на НЖК светового пучка,  $\varphi$  – угол между направлением поляризации падающего светового пучка и горизонтальной плоскостью,  $\gamma$  – угол между направлением пропускания анализатора и горизонтальной плоскостью,  $S_0$  – набег фазы между необыкновенной и обыкновенной волнами в недеформированном НЖК. Из (1.19) видно, что при повороте директора, т.е. изменении  $\Delta S$ , интенсивность после анализатора будет осциллировать. В случае планарного образца, при  $\gamma = \pi/4$  и  $\gamma = 3\pi/4$  (в скрещенных поляризаторах) обеспечивается максимальная глубина модуляции.

Таким образом, при повороте директора НЖК в скрещенных поляризаторах происходят биения интенсивности проходящего светового пучка. Число биений  $N$  определяет изменение набег фазы необыкновенной волны. Для планарного НЖК число биений при повороте директора от некоторого угла  $\psi_m$  до  $0^\circ$  определяется соотношением (с учетом малости  $\psi_m \ll 1$ )

$$N = \frac{\delta n L}{2\lambda} \psi_m^2, \quad (1.20)$$

где  $\lambda$  – длина волны света. Это выражение можно получить с использованием (1.18).

### 1.8. Метод Цернике визуализации фазовых объектов

Метод фазового контраста широко используется для визуализации прозрачных мелкомасштабных объектов и структур [106,107]. Фильтр Цернике, помещенный в фокальной плоскости объектива (Фурье-плоскости), вносит фазовый сдвиг между нулевой и высшими пространственными гармониками светового пучка, прошедшего через фазовый объект, что приводит к трансформации фазовой модуляции света в амплитудную.

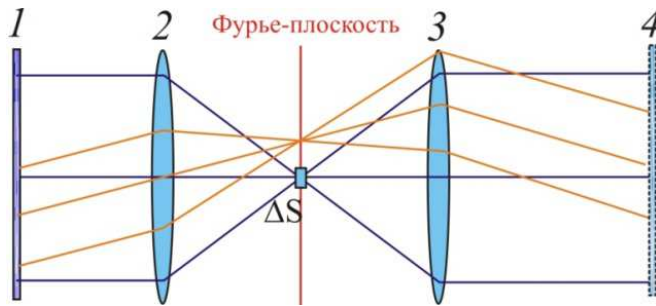


Рис. 1.7. Формирование изображения в методе фазового контраста. 1 – объект, 2, 3 – линзы, 4 – изображение объекта.

Рассмотрим этот эффект более подробно на примере периодического фазового объекта (фазовой решетки с периодом  $d$ ) (1) (рис. 1.7) с функцией пропускания

$$F(x) = e^{i\varphi(x)} \approx 1 + i\varphi(x), \quad (1.21)$$

где  $x$  – координата, ортогональная оптической оси системы. Функцию  $F(x)$  можно представить в виде разложения в ряд Фурье

$$F(x) = \sum_m C_m e^{2\pi i l x / d}, \quad (1.22)$$

где  $l$  – целое число,  $C_0 = 1$ ,  $C_{-l} = C_l^*$  (при  $l \neq 0$ ). При помещении в Фурье-плоскость фазовой пластины, обеспечивающей набег фазы  $\Delta S = \pm\pi/2$  для нулевой пространственной гармоники, результирующее поле станет

$$G(x) = e^{\pm i\pi/2} + i\varphi(x) = \pm i + i\varphi(x), \quad (1.23)$$

а интенсивность света равна  $I = |G(x)|^2 = 1 \pm 2\phi(x)$ , то есть фазовая модуляция перейдет в амплитудную, а величина модуляции будет пропорциональна функции пропускания  $F(x)$ . При этом, в зависимости от знака  $\Delta S$  обеспечивается либо положительный, либо отрицательный контраст. Величину контраста можно также изменять при варьировании  $\Delta S$ .

В методе нелинейного фазового контраста для фазового сдвига нулевой пространственной гармоники используется слой кубично-нелинейной среды (нелинейный фильтр Цернике), расположенный в той же Фурье-плоскости [108,109]. По сравнению со схемами, в которых используются линейные фильтры (ячейки) Цернике, это более гибкие адаптивные схемы, так как требуемый сдвиг фаз  $\Delta S$  достигается путем выбора соответствующей интенсивности света, поступающего в нелинейную среду.

НЖК с поглощающими добавками являются перспективными средами для их использования в качестве нелинейных фильтров. Так, в работах [89,90] была произведена визуализация фазового объекта с использованием в качестве фильтра легированных красителями НЖК. Нелинейный набег фазы был обусловлен нагревом освещаемой области, изменением параметра порядка и, соответственно, показателей преломления необыкновенной и обыкновенной волн.



## **ГЛАВА 2. СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЖК С ПРИМЕСЬЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

В данной главе изучено, каким образом усложнение молекулярной структуры добавок влияет на ориентационную оптическую нелинейность НЖК. Для этого проведено исследование взаимодействия света с НЖК, легированными дендримерами различной генерации, а также гребнеобразными полимерами различной степени полимеризации.

Одним из факторов, влияющих на ориентационную нелинейность, как было показано в Главе 1, является соотношение транс- и цис-изомеров в световом поле. Для выяснения различия фотоконформационной активности добавок в нематической матрице, проведены спектроскопические исследования для мономера и высокомолекулярного соединения, а также определен вклад каждого из изомеров в ориентационную нелинейность НЖК.

### **2.1. Влияние молекулярной массы поглощающих полимерных добавок на ориентационную оптическую нелинейность НЖК**

#### *2.1.1. Экспериментальные образцы и установка*

Исследования проводились с планарно ориентированными образцами жидкокристаллической матрицы ЖКМ-1277. Матрица ЖКМ-1277 является смесью бифенилов и сложных эфиров и обладает нематической фазой в широком интервале температур от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ .

Жидкокристаллическая ячейка изготавливалась из двух стеклянных подложек, разделенных тефлоновыми прокладками толщиной 100 мкм. Планарная ориентация достигалась натиранием в противоположенных направлениях слоёв полиимида. Преднаклон директора на подложках составлял  $\sim 7^{\circ}$ - $10^{\circ}$ . В качестве поглощающих добавок использовались карбосилановые дендримеры и гребнеобразные полимеры.

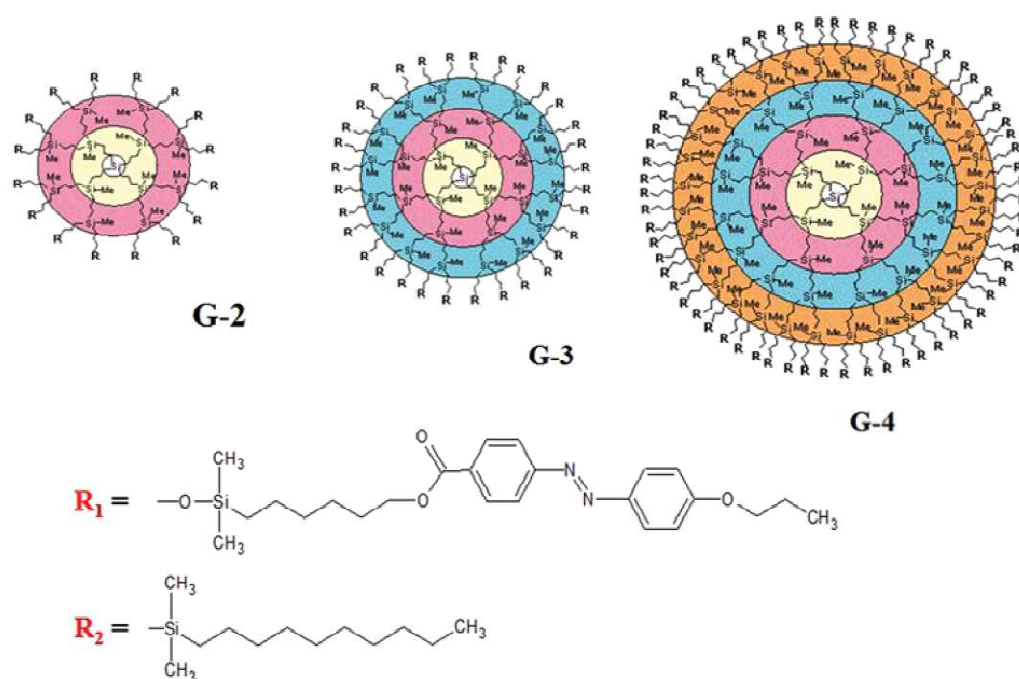


Рис. 2.1. Химические формулы дендримеров 2-й, 3-й, 4-й генераций. Ме – метиловая группа (CH<sub>3</sub>).

Химические формулы дендримеров второй, третьей и четвертой генерации представлены на рис. 2.1. Молекулярные массы азосоединений -  $\mu_{G2} = 0.64 \cdot 10^4$  г/моль,  $\mu_{G3} = 1.31 \cdot 10^4$  г/моль,  $\mu_{G4} = 2.64 \cdot 10^4$  г/моль. Дендримеры содержали распределенные случайным образом терминальные азобензольные и алифатические терминальные фрагменты. Массовая доля добавок в НЖК составляла 0.15%.

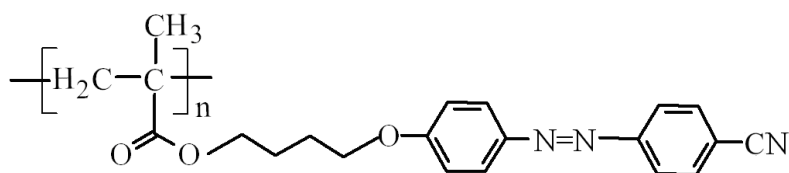


Рис. 2.2. Химическая формула гребнеобразных полимеров, n – степень полимеризации

Гребнеобразные полимеры P<sub>n</sub> с азобензольными боковыми фрагментами имели степень полимеризации n = 14, 29, 43, 97 (Рис.2.2) ( $\mu_{P14} = 0.51 \cdot 10^4$  г/моль,  $\mu_{P29} = 1.04 \cdot 10^4$  г/моль,  $\mu_{P43} = 1.46 \cdot 10^4$  г/моль,  $\mu_{P97} = 3.52 \cdot 10^4$  г/моль). Массовая доля полимеров в НЖК составляла 0.5%.

Для всех образцов с помощью спектрофотометра МС 122 (Proscan) были измерены спектры поглощения. На длине волны  $\lambda = 473$  нм поглощение для необыкновенной и обыкновенной волн составляет  $\alpha_{\parallel} = 22$  (G2), 20 (G3), 20 (G4)  $\text{см}^{-1}$ ,  $\alpha_{\perp} = 11$  (G2), 9 (G3), 10 (G4)  $\text{см}^{-1}$  для НЖК с добавкой дендримеров и  $\alpha_{\parallel} = 102$  (P14), 90 (P29), 83 (P43), 79 (P97)  $\text{см}^{-1}$ ,  $\alpha_{\perp} = 31$  (P14), 27 (P29), 22 (P43), 24 (P97)  $\text{см}^{-1}$  для НЖК с добавками гребнеобразных полимеров. Схожие значения коэффициентов поглощения отвечают условию одинаковой концентрации хромофоров в нематической матрице.

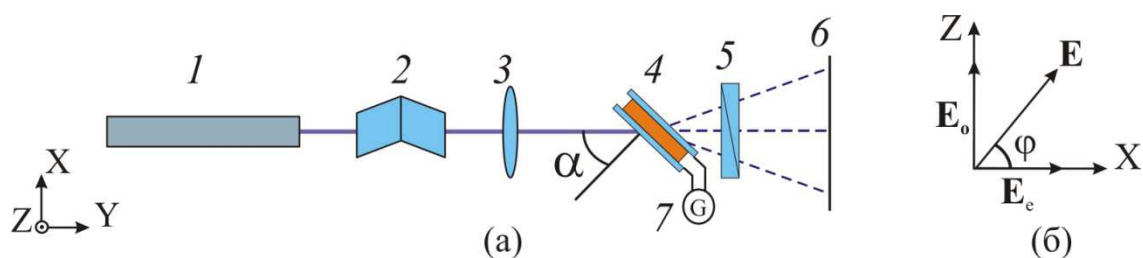


Рис. 2.3. (а) Схема экспериментальной установки: 1 – твердотельный лазер, 2 – двойной ромб Френеля, 3 – линза, 4 – НЖК, 5 – поляризатор, 6 – экран, 7 – генератор низкочастотного поля;  $\alpha$  – угол падения светового пучка на образец. (б) Поворот плоскости поляризации на угол  $\varphi$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{E}_e$ ,  $\mathbf{E}_o$  – поле световой волны, компоненты необыкновенной и обыкновенной поляризации.

Для проведения эксперимента использовалась установка, схема которой представлена на рис. 2.3а. В качестве источника излучения использовался неодимовый лазер с диодной накачкой 1 (Laser Export,  $\lambda = 473$  нм), работающий в непрерывном режиме. Направление поляризации светового пучка и недеформированный директор лежали в плоскости XY. Лазерный пучок фокусировался на образец с помощью длиннофокусной линзы 3 ( $f = 15$  см). Радиус перетяжки составлял  $w_0 = 42$  мкм. Угол падения света на кристалл  $\alpha$  мог изменяться вращением жидкокристаллической ячейки 4 относительно оси OZ. Для поворота плоскости поляризации  $\varphi$  (рис. 2.3б) использовался двойной ромб Френеля 2; поляризация на выходе из ячейки определялась с помощью анализатора 5. Аберрационную картину, возникавшую после прохождения светом НЖК, можно было наблюдать на экране 6, расположенном за образцом. В ряде

экспериментов к подложкам НЖК прикладывалось низкочастотное ( $\nu = 3$  кГц) напряжение от генератора (7) (MXG-9802A, METEX). Измерения проводились при комнатной температуре.

### *2.1.2. Светоиндуцированные ориентационные переходы в НЖК с добавками карбосилановых дендримеров и гребнеобразных полимеров*

Для исследуемых образцов были получены зависимости стационарных значений числа абберационных колец от мощности при наклонном и нормальном падении светового пучка необыкновенной поляризации. При воздействии светового пучка с НЖК на экране формировалась характерная абберационная картина в виде системы концентрических колец. Динамика формирования колец свидетельствовала об ориентационной природе абберационной картины. Время развития системы концентрических колец, также как и время релаксации, составляло  $\tau_{th} \sim 10$  мин вблизи скачкообразного перехода и около  $\tau_{out} \sim 10$  с в отдалении от него. Определение знака самовоздействия светового пучка показало, что, независимо от геометрии эксперимента имеет место самодефокусировка для всех исследованных жидкокристаллических смесей.

Для НЖК с добавками дендримеров при наклонном падении светового пучка число абберационных колец монотонно увеличивалось с ростом мощности (рис. 2.4а). Рассмотрим произвольное значение мощности светового пучка перед насыщением, например,  $P = 6$  мВт. Для ЖКМ с примесью G2, G3 и G4 светоиндуцированный показатель преломления число составляет 0.06, 0.08 и 0.11, соответственно. Таким образом, величина нелинейно-оптического отклика возрастает с номером генерации дендримера, то есть с увеличением молекулярной массы добавки. Аналогичная тенденция наблюдается для НЖК с добавками гребнеобразных полимеров: нелинейный отклик монотонно возрастает с увеличением степени полимеризации (рис. 2.5а). Аналогичный вывод был сделан, исходя из измеренных порогов переориентации по динамике двулучепреломления [110].

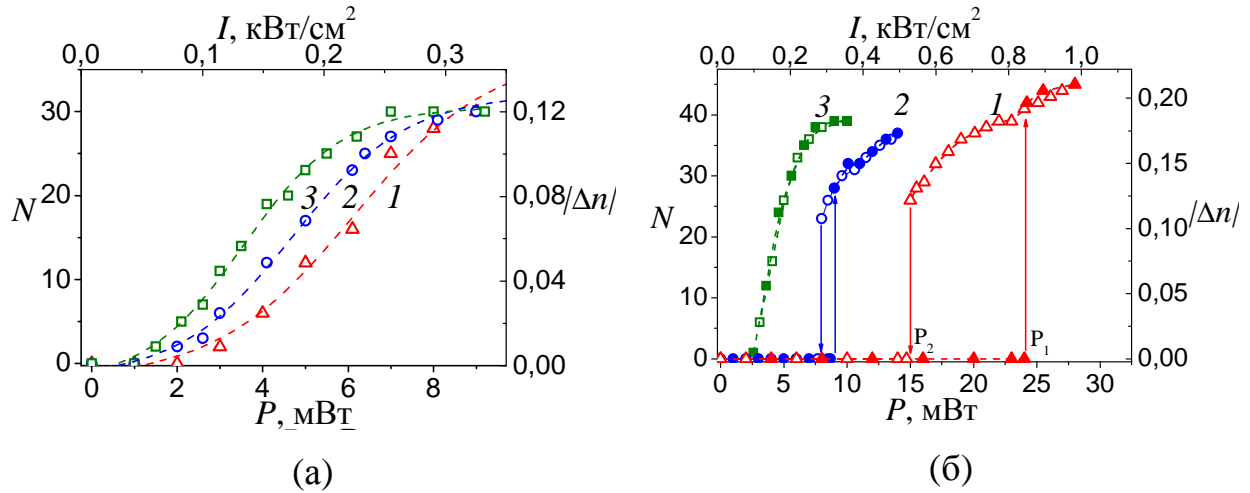


Рис. 2.4. Зависимости числа абберационных колец  $N$  и среднего по толщине кристалла изменения показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности  $P$  (и интенсивности  $I$ ) при (а) наклонном ( $\alpha = 50^\circ$ ) и (б) нормальном падении ( $\alpha = 0^\circ$ ) светового пучка необыкновенной поляризации ( $\lambda = 473$  нм) на планарные НЖК ЖКМ-1277 + 0.15% (1) G2, (2) G3, (3) G4 (заштрихованные символы соответствуют увеличению  $P$ , незаштрихованные – уменьшению  $P$ ).

При нормальном падении светового пучка зависимость числа абберационных колец  $N$  и среднего по толщине кристалла изменения показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности  $P$  светового пучка для исследуемых образцов имеет пороговый характер (рис. 2.4б и 2.5б). Для НЖК с добавками дендримеров G2 и G3 (рис. 2.4б, кривые 1 и 2), а также полимеров P14 и P29 (рис. 2.5б, кривые 1 и 2), наблюдался ориентационный переход первого рода, сопровождающийся областью бистабильности. Отметим, что переход первого рода для НЖК, легированного дендримером G2, был ранее исследован в работах [77,78]. Из рис. 2.4б (кривая 1) видно, что в интервале значений мощности светового пучка  $P_2 < P < P_1$  существует область бистабильности поля директора (относительная ширина области  $\Delta_{G2} = (P_2 - P_1)/P_2 = 0.38$ ). Относительные области бистабильности для НЖК с добавками G3, P14 и P29 составляют  $\Delta_{G3} = 0.1$ ,  $\Delta_{P14} = 0.23$ ,  $\Delta_{P29} = 0.06$ . Для НЖК с добавкой P43 наблюдалось резкое изменение состояния, но без области бистабильности (рис. 2.5б, кривая 3), то есть  $\Delta_{P43} = 0$ .

Установлено, что для исследуемых образцов увеличение угла падения светового пучка приводит к уменьшению порога переориентации, а также к

подавлению и последующему исчезновению области бистабильности. Аналогичная тенденция проявляется в геометрии нормального падения при увеличении приложенного к жидкокристаллической ячейке низкочастотного электрического поля.

Для НЖК с добавками G4 (рис. 2.4б, кривая 3) и P97 (рис. 2.5б кривые 2 и 3) наблюдалась пороговая зависимость  $N(P)$ . Наблюдаемые ориентационные переходы соответствовали переходам второго рода.

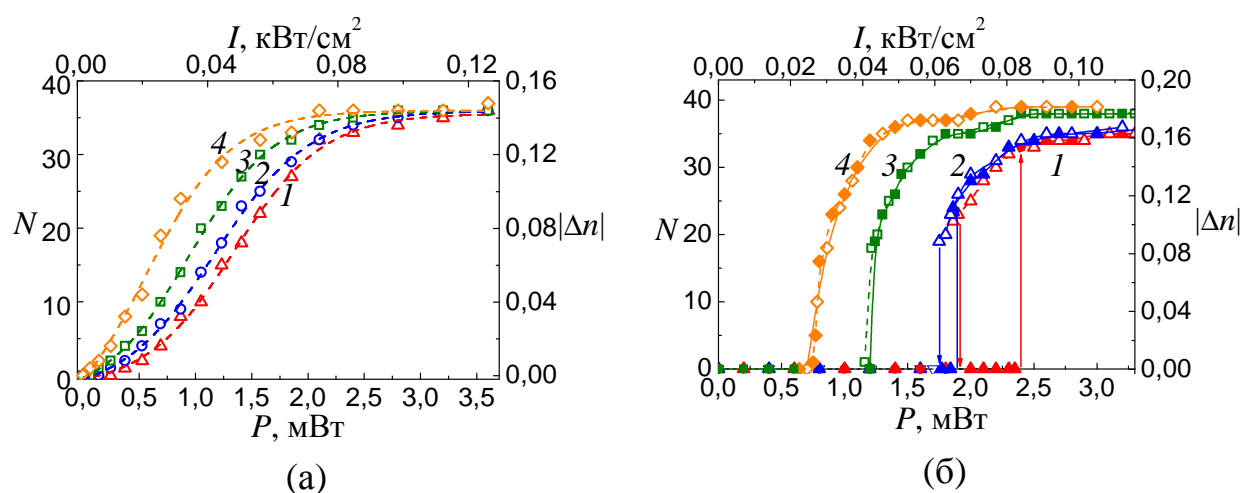


Рис. 2.5. Зависимости числа абберационных колец  $N$  и среднего по толщине кристалла изменения показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности  $P$  (и интенсивности  $I$ ) при (а) наклонном ( $\alpha = 50^\circ$ ) и (б) нормальном падении ( $\alpha = 0^\circ$ ) светового пучка ( $\lambda = 473$  нм) на планарные НЖК ЖКМ-1277 + 0.5% (1) P14, (2) P29, (3) P43, (4) P97 (заштрихованные символы соответствуют увеличению  $P$ , незаштрихованные – уменьшению  $P$ ).

Согласно теоретической модели, предложенной в [78], экспериментальным значениям относительной ширины области бистабильности при нормальном падении для НЖК с добавками G2, G3, P14, P29 и P43 соответствуют значения параметра  $m$  (1.13):  $m_{G2} = 3.2$ ,  $m_{G3} = 1.4$ ,  $m_{P14} = 2.1$ ,  $m_{P29} = 1.2$ ,  $m_{P43} = 0.8$ . Для НЖК, легированных G4 и P97, параметр  $m$  должен быть меньше 0.8. Таким образом, можно заключить, что с увеличением молекулярной массы монотонно уменьшается зависимость между фактором усиления  $\eta$  и углом поворота директора  $\psi$ .

Отметим, что относительная область бистабильности в случае ориентационных переходов в НЖК с добавками азополимеров может достигать значений, близких к единице. Так для НЖК с добавкой статистического полимера с 7 азобензольными и 30 непоглощающими терминальными фрагментами относительная область бистабильности составила  $\Delta = 0.77$  [111]. При этом параметр  $m$  равен 12.3.

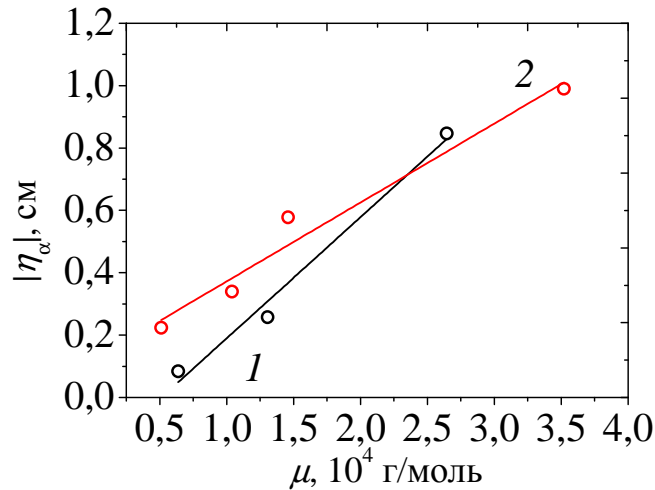


Рис. 2.6. Зависимости параметра  $|\eta_\alpha|$  от молекулярной массы поглощающих добавок  $\mu$ : (1) для дендримеров и (2) для гребнеобразных полимеров. Линии соответствуют линейной аппроксимации.

Произведем оценку факторов усиления  $\eta_0$  при  $\psi = 0$  (1.13). В этом случае, согласно (1.9) и (1.11), фактор усиления равен отношению пороговой мощности в нелегированном образце к пороговой мощности в НЖК с азодобавкой. Пороговая мощность для нелегированного образца, согласно (1.10), равна  $P_{th} = 88$  мВт. Соответствующие факторы усиления  $\eta_0$  представлены в таблице 1.

Для сравнения исследуемых жидкокристаллических систем удобно представить факторы усиления, приходящегося на одинаковую концентрацию поглощающих азофрагментов. Для этого оценим фактор усиления, нормированный на среднее по ориентации директора поглощение,  $\eta_\alpha = |\eta_0| / (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})$  от молекулярной массы добавок (рис. 2.6).

Таблица 1. Факторы усиления  $|\eta_0|$  для НЖК с добавками дендримеров (G2-G4) и гребнеобразных полимеров (P14, P29, P43, P97)

Азодобавка	G2	G3	G4	P14	P29	P43	P97
Фактор усиления $ \eta_0 $	3,7	9,8	34	37	49	73	126
$\eta_\alpha =  \eta_0  / (\alpha_{  } + 2\alpha_{\perp})$ , см	0,08	0,26	0,85	0,22	0,34	0,58	0,99

Исходя из приведенных графиков, можно сделать вывод о том, что фактор усиления монотонно возрастает при увеличении массы молекулы поглощающей добавки. Величина  $|\eta_\alpha|$  возрастает на порядок при увеличении молекулярной массы дендримера в пять раз, в то время как при таком же росте молекулярной массы полимера возрастание  $|\eta_\alpha|$  происходит в два раза медленнее.

## 2.2. Влияние фотоконформационной активности низко- и высокомолекулярных добавок на ориентационную оптическую нелинейность НЖК

Согласно (1.12), увеличение оптической нелинейности НЖК при переходе от низкомолекулярных к высокомолекулярным добавкам может происходить как за счет изменения относительных концентраций изомеров, так и за счет изменения параметров  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{cis}$ , то есть изменением их взаимодействия с молекулами матрицы.

В данном разделе приведены результаты сравнительного исследования фотоизомеризационных свойств азобензольных добавок (мономера и высокомолекулярного соединения) в нематической матрице, ориентационного нелинейно-оптического отклика НЖК и вклада каждого из изомеров в ориентационную нелинейность.

### 2.2.1. Методики измерения равновесных концентраций изомеров в световом поле и факторов усиления

Для определения концентраций изомеров в нематической матрице воспользуемся их связью с коэффициентом поглощения  $\alpha$



$$\alpha = \alpha_{tr} X_{tr} + \alpha_{cis} X_{cis}, \quad (2.1)$$

где  $\alpha_{tr}$  и  $\alpha_{cis}$  - коэффициенты поглощения транс- и цис-изомеров. Спектр транс-изомера совпадает со спектром азосоединения в НЖК, записанным до облучения, так как молекулы красителя находятся в транс-состоянии. Для нахождения спектра поглощения цис-изомера воспользуемся следующим методом, аналогичным [71]. Образец последовательно облучается при нормальном падении световым пучком накачки обыкновенной и необыкновенной поляризации. Для каждой поляризации  $i$  пучка накачки (необыкновенной,  $i = e$ , или обыкновенной,  $i = o$ ) измеряется коэффициент поглощения  $\alpha_i^j$  необыкновенной ( $j = e$ ) и обыкновенной ( $j = o$ ) волн с помощью пробного светового пучка. Коэффициенты поглощения изомеров азосоединения в световом поле  $\alpha_i^j$  связаны с концентрациями цис-изомеров  $X_{cis}^i$  в поле накачки четырьмя соотношениями

$$\alpha_i^j = \alpha_{tr}^j (1 - X_{cis}^i) + \alpha_{cis}^j X_{cis}^i. \quad (2.2)$$

Только три уравнения системы (2.2) являются независимыми, поэтому было использовано дополнительное уравнение для стационарных концентраций изомеров, следующее из уравнения динамики фотоизомеризации,

$$\frac{\Phi_{tr} \alpha_{tr}^k}{\Phi_{cis} \alpha_{cis}^k} = \frac{X_{cis}^k}{(1 - X_{cis}^k)}, \quad (2.3)$$

где  $k = e, o$ . Соотношение (2.3) выполняется при достаточно большой интенсивности пучка накачки ( $I \gg \hbar c N_0 / \lambda \alpha_{cis} \tau_c$ , где,  $c$  – скорость света,  $\tau_c$  – время тепловой релаксации цис-изомера) и соответствует состоянию насыщения, при котором стационарные концентрации изомеров не зависят от интенсивности.

Как следует из (2.2) и (2.3), коэффициенты поглощения цис-изомера в нематической матрице равны

$$\alpha_{cis}^e = \frac{\alpha_{tr}^e \alpha_e^e A}{\alpha_{tr}^e (A+1) - \alpha_e^e}, \quad (2.4)$$

$$\alpha_{cis}^o = \frac{\alpha_{tr}^o \alpha_o^o A}{\alpha_{tr}^o (A+1) - \alpha_o^o}, \quad (2.5)$$

где  $A$  является отношением квантовых выходов  $\Phi_{cis} / \Phi_{tr}$ , равным

$$A = \frac{\alpha_{tr}^e - \alpha_e^e \left( \frac{\alpha_o^e}{\alpha_{tr}^e} - \frac{\alpha_o^o}{\alpha_{tr}^o} \right)}{\alpha_e^e - \alpha_o^e \left( \frac{\alpha_{tr}^e}{\alpha_{tr}^e} - \frac{\alpha_{tr}^o}{\alpha_{tr}^o} \right)}, \quad (2.6)$$

Коэффициенты поглощения в (2.4)–(2.6) должны соответствовать длине волны накачки. Вычислив коэффициенты поглощения цис-изомера, доли изомеров найдем из (2.2)

$$X_{cis}^i = \frac{\alpha_{trans}^e - \alpha_i^e}{\alpha_{trans}^e - \alpha_{cis}^e}. \quad (2.7)$$

Заметим, что в отличие от предыдущих формул для вычисления  $\alpha_{cis}^j$ , соотношение (2.7) выполняется для произвольной длины волны.

Определение  $\alpha_{cis}^j$  в видимой области спектра, в которой проводились эксперименты по оптической ориентации НЖК, затруднено малостью величин  $\alpha_{tr}^j$  и  $\alpha_i^j$ . Для преодоления этой трудности, из (2.4)–(2.6) определим значения  $X_{cis}^e$  при облучении УФ накачкой с длиной волны  $\lambda_1$ , близкой к максимуму поглощения транс-изомера. Далее, по измерениям коэффициентов поглощения  $\alpha_i^e(\lambda_1)$  при облучении пучком накачки с длиной волны  $\lambda_2$  видимого диапазона, с помощью (2.7), получим доли изомеров  $X_{cis}^i(\lambda_2)$ . Такой подход позволяет восстановить весь спектр цис-изомера

$$\alpha_{cis}^j(\lambda) = \frac{\alpha_i^j(\lambda) - \alpha_{trans}^j(\lambda)(1 - X_{cis}^e(\lambda_1))}{X_{cis}^e(\lambda_1)}. \quad (2.8)$$

Отметим, что соотношение (2.7) позволяет определить зависимость концентрации изомеров от угла  $\Psi$  между падающим световым полем и директором НЖК. Это соотношение также справедливо для любой поляризации накачки и наклонного падения света, где угол  $\Psi$  определяется формулой

$$\cos \Psi = \cos \beta \cos \varphi, \quad (2.9)$$

где  $\beta$  - угол преломления. В случае нормального падения угол  $\Psi$  равен углу поворота плоскости поляризации  $\varphi$ .

Соотношение изомеров не зависит от изменения поляризации при распространении света в анизотропной среде и определяется углом  $\Psi$  [73]. Так, например, освещение НЖК необыкновенной волной, проходящей под углом  $\beta$ , приводит к тому же соотношению изомеров, что и нормальное падение света, плоскость поляризации которого повернута на угол  $\beta$ .

Перейдем к методике определения факторов усиления  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{cis}$ , связанных с отдельными изомерами. Из соотношения (1.12) следует, что для этого достаточно измерить факторы усиления вращающего момента  $\eta$  и относительные концентрации изомеров при двух различных геометриях взаимодействия между световым полем и директором НЖК. Фактор усиления  $\eta$  можно найти, измерив интенсивности светового пучка, приводящие к одному и тому же малому изменению показателя преломления для НЖК с добавками азосоединения, а также для нелегированного НЖК. Отношение интенсивности для НЖК с азодобавкой к интенсивности для нелегированного НЖК даст фактор усиления при данном угле  $\Psi$  между падающим световым полем и директором. Зная факторы усиления  $\eta_1$  и  $\eta_2$  и доли цис-изомеров  $X_{cis}^{(1)}$  и  $X_{cis}^{(2)}$  для двух геометрий взаимодействия светового поля с НЖК, получим факторы усиления, обусловленные отдельными изомерами

$$\eta_{trans} = \frac{\eta_1 X_{cis}^{(2)} - \eta_2 X_{cis}^{(1)}}{X_{cis}^{(2)} - X_{cis}^{(1)}}, \quad (2.10)$$

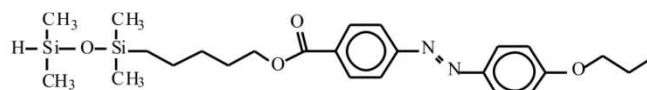
$$\eta_{cis} = \frac{\eta_2(1 - X_{cis}^{(1)}) - \eta_1(1 - X_{cis}^{(2)})}{X_{cis}^{(2)} - X_{cis}^{(1)}}. \quad (2.11)$$

### 2.2.2. Экспериментальная установка и образцы

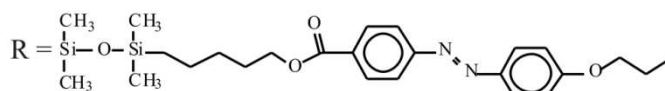
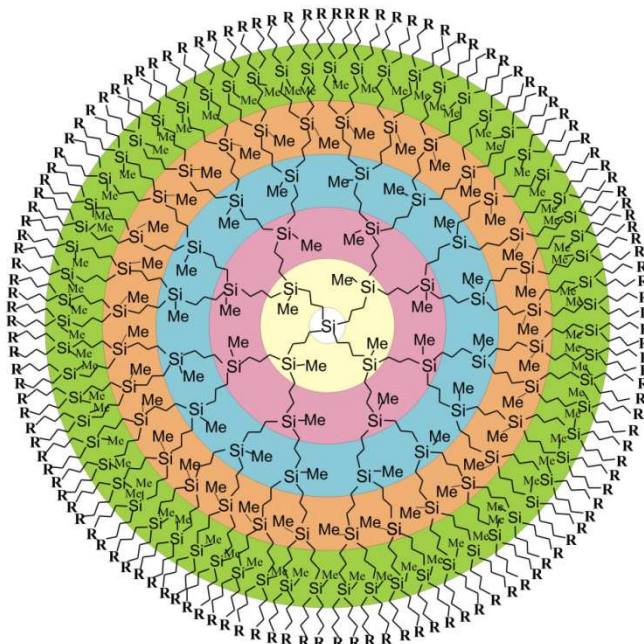
Использовалась нематическая матрица MLC-6816 (Merck) (температура перехода в изотропную фазу  $76.5^\circ \text{C}$ ), прозрачная в УФ и видимом диапазоне. НЖК легировались добавками низкомолекулярного красителя (мономера) М и карбосиланового гомодендримера G5 (рис. 2.7). Терминальные азобензольные фрагменты дендримера аналогичны по строению молекулам мономера. Концентрация поглощающих добавок составляла 0.075% по массе.

Были изготовлены жидкокристаллические ячейки толщиной  $L = 100$  мкм с кварцевыми подложками. Для создания планарной ориентации внутренние поверхности подложек были покрыты слоем полиимида, для гомеотропной ориентации на подложки был нанесен слой стеарилхлорида хрома. Исследование проводилось при комнатной температуре.

Для изучения фотоизомеризации азосоединений в нематической матрице использовались два источника света: светодиод с длиной волны в максимуме излучения  $\lambda_1 = 365$  нм (ширина линии  $\sim 10$  нм), которая близка к максимуму поглощения транс-изомера, и твердотельный непрерывный лазер LCS-DTL-364 (Laser Export, Россия) с длиной волны  $\lambda_2 = 473$  нм и линейной поляризацией излучения. В случае светодиода световой пучок проходил через поляризационную призму, рассеивающую линзу и падал на образец (рис. 2.8). При использовании твердотельного лазера плоскость поляризации поворачивалась с помощью двойного ромба Френеля.



(a)



(б)

Рис. 2.7. Химические формулы (а) мономера М и (б) дендримера пятой генерации G5. Me – метиловая группа.

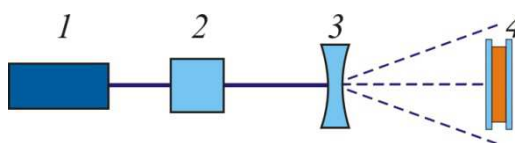


Рис. 2.8. Схема эксперимента по определению концентраций изомеров: 1 – светодиод (365 нм) или лазер (473 нм), 2 – поляризационная призма или двойной ромб Френеля, 3 – рассеивающая линза, 4 – НЖК.

Для изучения нелинейно-оптического отклика исследуемых НЖК методом абберационного самовоздействия светового пучка использовалась установка, описанная в 2.1.1.

### 2.2.3. Определение спектров поглощения цис-изомеров

Время релаксации цис-изомеров было достаточно большим (~ 10 часов). Это позволяло записывать поляризационные спектры, соответствующие состоянию насыщения фотоизомеризации, в течение нескольких минут после облучения. Для записи спектров использовался спектрофотометр MC-122 (Proscan Special Instruments, Belarus).

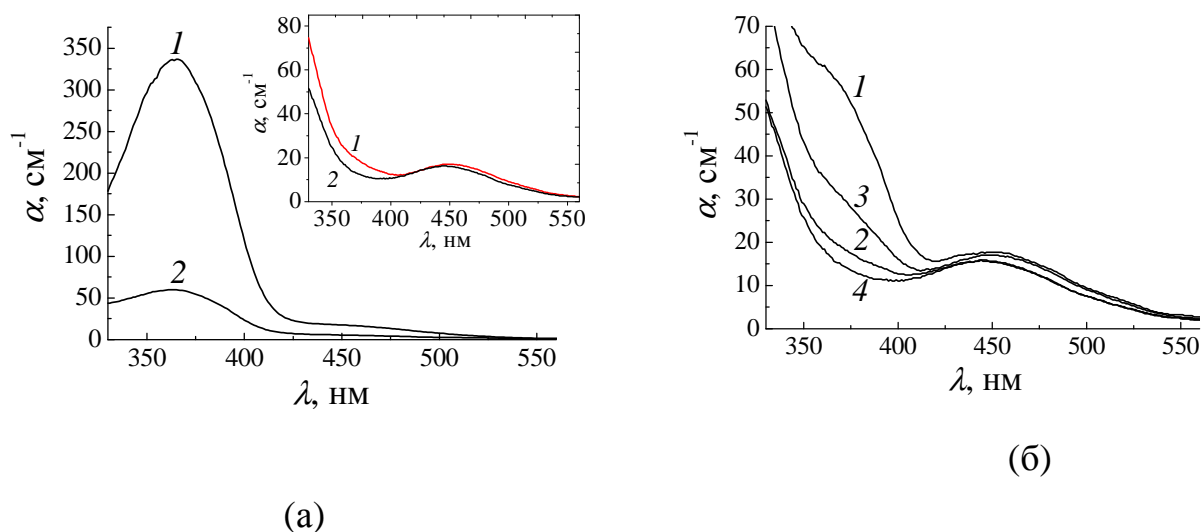


Рис. 2.9. Спектры поглощения НЖК MLC-6816 с добавкой мономера М (а) до облучения и (б) после облучения светом ( $\lambda = 365$  нм) (1, 2) обыкновенной и (3, 4) необыкновенной поляризаций. Линии 1, 3 соответствуют поглощению необыкновенной волны, 2, 4 - поглощению обыкновенной волны. На вставке приведены спектры поглощения (1) необыкновенной и (2) обыкновенной волн для цис-изомера, восстановленные с помощью соотношения (9).

Спектры поглощения необлученных образцов, соответствующие спектрам транс-изомеров, приведены на рисунках 2.9а и 2.10а. Коэффициенты поглощения на длине волны 365 нм для необыкновенной и обыкновенной волн составляют  $\alpha_{trans}^e(M) = 337 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_{trans}^o(M) = 60 \text{ см}^{-1}$  и  $\alpha_{trans}^e(G5) = 276 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_{trans}^o(G5) = 70 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность измерения коэффициента поглощения не превышала  $3 \text{ см}^{-1}$ . Параметры порядка транс-изомеров, определенные с помощью соотношения  $S_{trans} = (\alpha_{trans}^e - \alpha_{trans}^o) / (\alpha_{trans}^e + 2\alpha_{trans}^o)$ , равны 0.61 и 0.50 для М и G5, соответственно. Таким образом, включение хромофора в структуру дендримера

приводит к уменьшению его ориентационной упорядоченности в нематической матрице.

Спектры, полученные после облучения образцов УФ излучением, соответствовали насыщению фотоизомеризации, т.е. при увеличении интенсивности и времени облучения дальнейшее изменение поглощения не происходило. Состояние насыщения достигалось при плотности мощности  $I \sim 0.3$  мВт/см<sup>2</sup> и времени облучения  $t \sim 5$  мин.

Спектры поглощения НЖК с добавкой мономера М после облучения светодиодом представлены на рис. 2.09б. Подставив коэффициенты поглощения на длине волны  $\lambda = 365$  нм в (2.4)-(2.6), получим коэффициенты поглощения цис-изомера  $\alpha_{cis}^e(M) = 22$  см<sup>-1</sup>,  $\alpha_{cis}^o(M) = 16$  см<sup>-1</sup> и отношение квантовых выходов  $A = 1.85$ . Учитывая очевидное соотношение  $\Phi_{tr} + \Phi_{cis} = 1$ , находим квантовые выходы  $\Phi_{cis} = 0.65$ ,  $\Phi_{tr} = 0.35$ . Согласно (2.7), доли цис-изомеров в поле необыкновенной и обыкновенной волн равны  $X_{cis}^e = 0.97$  и  $X_{cis}^o = 0.88$ . Далее, используя (2.8), получим спектр цис-изомера (рис. 2.09а, вставка).

В рассматриваемом случае можно также сделать более простые оценки для коэффициента поглощения цис-изомера мономера М. Оценкой снизу является приближение, при котором параметр порядка цис-изомера  $S_{cis} = 0$ , то есть  $\alpha_{cis}^e(M) = \alpha_{cis}^o(M) = \alpha_{cis}(M)$ . Тогда, согласно (2.2),  $\alpha_{cis}(M) = 13$  см<sup>-1</sup>. Оценкой сверху будет предположение, что при облучении светом необыкновенной поляризации происходит полная конверсия в цис-форму ( $X_{cis}^e = 1$ ), а коэффициенты после облучения (рис. 2.9б, кривые 3, 4) будут соответствовать коэффициенту поглощения цис-изомера  $\alpha_{cis}^e(M) = 33$  см<sup>-1</sup>,  $\alpha_{cis}^o(M) = 16$  см<sup>-1</sup>. Таким образом, полученная оценка дает  $13$  см<sup>-1</sup>  $<$   $\alpha_{cis}^e(M)$   $<$   $33$  см<sup>-1</sup>.

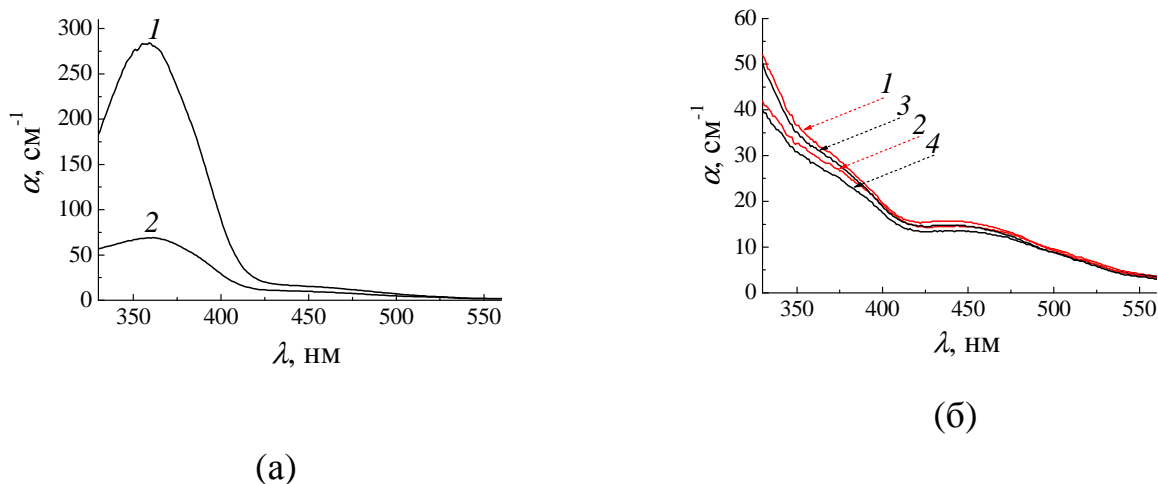


Рис. 2.10. Спектры поглощения для НЖК MLC-6816 с добавкой дендримера G5 (а) до облучения и (б) после облучения светом ( $\lambda = 365$  нм) (1, 2) обыкновенной и (3, 4) необыкновенной поляризации. Линии 1, 3 соответствуют поглощению необыкновенной волны, 2, 4 - поглощению обыкновенной волны.

Спектр поглощения НЖК с добавкой G5 после облучения фотодиодом практически не зависел от поляризации накачки (рис. 2.10б, кривые 1, 2 и кривые 3, 4). Исчезало также различие между коэффициентами поглощения обыкновенной (кривые 2, 4) и необыкновенной (кривые 1, 3) волн; небольшое различие наблюдалось только в диапазоне 330-350 нм. Так как транс-изомер обладает существенным дихроизмом, совпадение спектров поглощения обыкновенной и необыкновенной волн свидетельствовало о том, что молекулы почти полностью перешли в цис-форму. Таким образом, полученные спектры с точностью до ошибки измерения соответствуют спектру цис-изомера. Этот вывод следует также из (2.4)–(2.6) в предельном переходе при  $\alpha_e^e \rightarrow \alpha_o^e$ . Из рис. 5б получены значения  $\alpha_{cis}^e(G5) = \alpha_{cis}^o(G5) \approx 30 \text{ см}^{-1}$  на длине волны  $\lambda = 365$  нм.

#### 2.2.4. Концентрации цис-изомеров в световом поле (473 нм)

Перейдем к определению зависимости относительных концентраций изомеров от угла  $\Psi$  между падающим световым полем и директором НЖК при возбуждении поглощающих молекул светом с длиной волны  $\lambda = 473$  нм. Спектры



поглощения были получены при времени экспозиции  $t \sim 10$  мин и интенсивности  $I = 1.3$  мВт/см<sup>2</sup>. В этих условиях достигалось насыщение концентраций изомеров.

Были записаны спектры поглощения НЖК в диапазоне  $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$  (рис. 2.11). При переходе от обыкновенной к необыкновенной волне накачки происходит монотонное уменьшение максимума поглощения. Подставляя в (2.7) коэффициенты поглощения цис- и транс-изомеров на длине волны 365 нм, а также коэффициенты поглощения на этой длине волны после облучения пучком накачки (473 нм), определим зависимость доли цис-изомеров от угла  $\Psi$  между световым полем и директором (рис. 2.12), который в данном случае совпадает с углом  $\varphi$ . Отметим, что использование более простой оценки для коэффициента поглощения цис-изомера мономера  $13 \text{ см}^{-1} < \alpha_{cis}^e(\text{M}) < 33 \text{ см}^{-1}$ , приведенной ранее, приведет к незначительной ошибке ( $\sim 10\%$ ) в определении  $X_{cis}(\varphi)$ , так как  $\alpha_{cis}^e(\text{M}) \ll \alpha_{tr}^e(\text{M})$ .

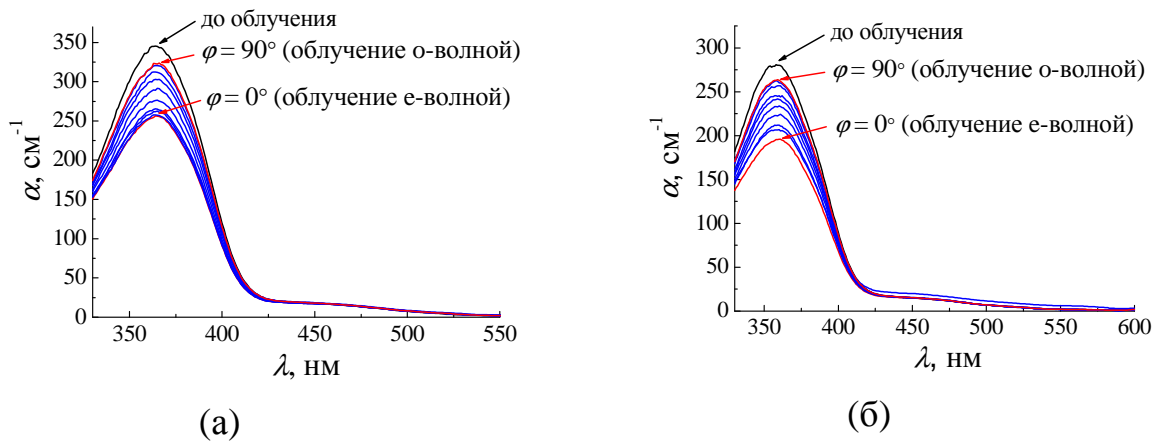


Рис. 2.11. Спектры поглощения необыкновенной волны для НЖК МLC-6816 с добавкой (а) мономера М и (б) дендримера G5 до и после облучения световым пучком ( $\lambda = 473$  нм) при изменении угла  $\varphi$  между электрическим полем падающей световой волны и директором НЖК с шагом в  $10^\circ$  ( $\varphi = 0^\circ$  соответствует облучению НЖК необыкновенной световой волной,  $\varphi = 90^\circ$  - облучению НЖК обыкновенной световой волной).

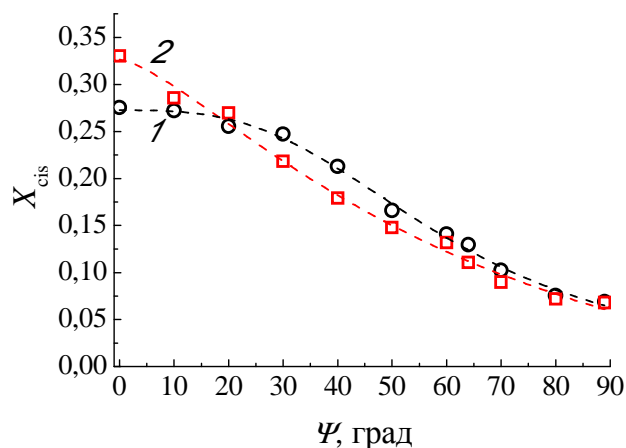


Рис. 2.12. Относительные концентрации цис-изомеров (1) мономера М и (2) дендримера G5 в нематической матрице MLC-6816 при облучении световым пучком ( $\lambda = 473$  нм), плоскость поляризации которого составляет угол  $\psi$  с недеформированным директором.

Для каждого из образцов при повороте плоскости поляризации светового пучка, т.е. увеличении угла  $\varphi$ , происходит уменьшение доли цис-изомеров. Наблюдаемые расхождения концентраций цис-изомеров мономера М и дендримера G5 сравнимы с ошибкой измерения.

Таким образом, существенных различий фотоизомеризации мономера М и дендримера G5 в нематической матрице не наблюдается.

### 2.2.5. Ориентационная нелинейность НЖК с добавками мономера и дендримера

При падении светового пучка необыкновенной поляризации на исследуемые образцы на экране формировалась абберационная картина. Времена установления и релаксации абберационной картины ( $\sim 10$  с) были характерны для ориентационной нелинейности НЖК.

Зависимости светоиндуцированного показателя преломления  $\Delta n$  для исследуемых образцов от интенсивности света  $I$  на оси пучка представлены на рис. 2.13. Для планарного НЖК с добавкой мономера М значение  $\Delta n$  было положительным (рис. 2.13а, кривая 1), в то время как для гомеотропного – отрицательным (кривая 2). Значение  $\Delta n$  для планарного и гомеотропного НЖК с

добавкой G5, независимо от угла падения светового пучка, было отрицательным (рис. 2.13б). Коэффициент оптической нелинейности  $n_2 = \Delta n/I$  для НЖК с добавкой дендримера на порядок превышает соответствующую величину для НЖК с добавкой мономера. Так, значения  $n_2$ , определенные для планарных НЖК с добавками М и G5 при  $\Delta n = 0.1$ , равны 0.7 и -13  $\text{см}^2/\text{кВт}$ , соответственно.

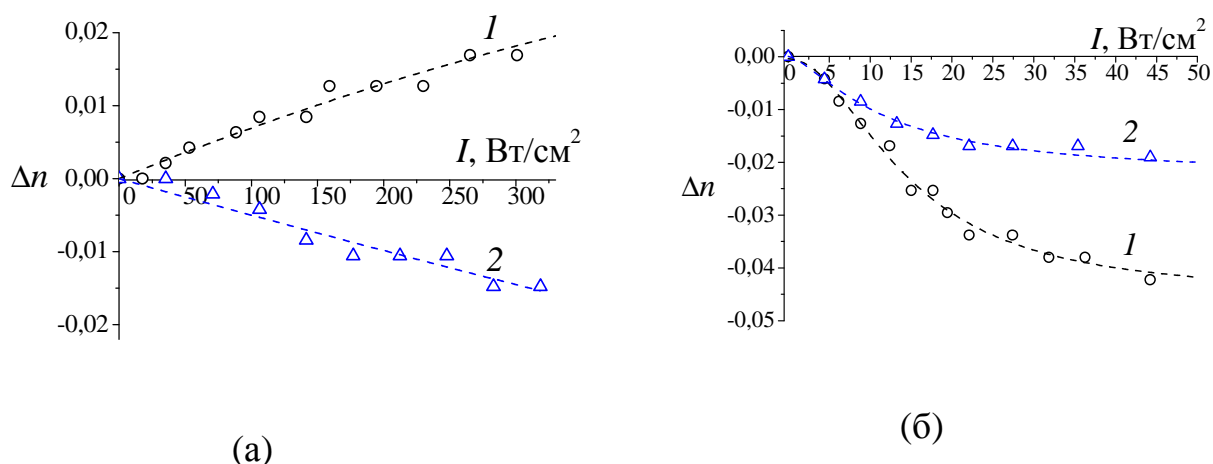


Рис. 2.13. Зависимости светоиндуцированного показателя преломления  $\Delta n$  от интенсивности  $I$  наклонно падающего ( $\alpha = 50^\circ$ ) светового пучка ( $\lambda = 473$  нм) для НЖК MLC-6816 с добавкой (а) мономера М и (б) дендримера G5: (1) планарная и (2) гомеотропная ориентации.

Черты переориентации директора в НЖК с добавками мономера М и дендримера G5 (увеличение ориентационного отклика и смена знакопеременной нелинейности на отрицательную) являются типичными для ориентационной нелинейности, индуцированной низко- и высокомолекулярными азобензольными соединениями [74–76].

### 2.2.6. Факторы усиления нелинейности, обусловленные изомерами

Были проведены измерения факторов усиления  $\eta$  и произведена оценка параметров  $\eta_{\text{tr}}$  и  $\eta_{\text{cis}}$  для НЖК с добавками М и G5. Для этого измерялись интенсивности на оси падающего светового пучка, приводящие к одному и тому же небольшому нелинейному набегу фазы  $S_{\text{nl}}$  необыкновенной волны. Отношение интенсивностей для нелегированного и легированного образцов дает фактор усиления  $\eta$  при соответствующем угле  $\Psi$  между световым полем и директором.

Измерив факторы усиления при двух различных значениях угла  $\varphi$  поворота плоскости поляризации, согласно (2.9)–(2.11) были определены факторы усиления, связанные с транс- и цис-изомерами.

Таблица 2. Интенсивности светового пучка, приводящие к дополнительному набегу фазы  $S_{nl} = \pi$  необыкновенной волны, и знаки нелинейности при наклонном падении ( $\alpha = 50^\circ$ ) светового пучка при двух углах поворота плоскости поляризации  $0^\circ$  и  $60^\circ$ .

Образец	Интенсивность светового пучка и знак нелинейности при различных углах $\varphi$	
	$0^\circ$	$60^\circ$
НЖК MLC-6816	380 Вт/см <sup>2</sup> (положительная нелинейность)	1500 Вт/см <sup>2</sup> (положительная нелинейность)
НЖК MLC-6816 с добавкой мономера М	17 Вт/см <sup>2</sup> (положительная нелинейность)	190 Вт/см <sup>2</sup> (отрицательная нелинейность)
НЖК MLC-6816 с добавкой дендримера G5	0.26 Вт/см <sup>2</sup> (отрицательная нелинейность)	5.5 Вт/см <sup>2</sup> (отрицательная нелинейность)

Светоиндуцированный поворот директора регистрировался по изменению интенсивности света, прошедшего через НЖК и анализатор (рис. 2.3). Изменение интенсивности света после анализатора фиксировалось с помощью ССD-камеры, установленной перед экраном. Направление пропускания анализатора (1.19) выбиралось так, чтобы обеспечить максимальную глубину модуляции интенсивности ( $\gamma \approx \varphi + \pi/2$ ). Угол падения  $\alpha$  подстраивался на несколько градусов, чтобы обеспечить максимальное начальное значение интенсивности, которое достигается при условии  $\sin^2(S_0/2) = 1$ . Далее определялась интенсивность света, при которой величина  $S_{nl}$  достигала величины  $\pi$ , то есть интенсивность после анализатора изменялась от максимального до минимального значения.

Измерения проводились при углах поворота плоскости поляризации  $\varphi \approx 0^\circ$  и  $\varphi = 60^\circ$ . В первом случае поляризация света слегка отстраивалась от горизонтали, обеспечивая добавление пробного светового пучка вертикальной поляризации. Соответствующие интенсивности и знак нелинейности для нелегированного НЖК и для НЖК с добавками М и G5, приведены в таблице 2. Значение интенсивности при  $\varphi = 60^\circ$  для нелегированного НЖК рассчитывалось из значения, измеренного при  $\varphi = 0^\circ$ , с учетом того, что обыкновенная волна не взаимодействует с образцом.

Используя полученные интенсивности, а также значения относительных концентраций цис-изомеров при соответствующих углах  $\Psi$  (рис. 2.12), согласно (10)–(12), получим значения для факторов усиления вращающего момента, обусловленных изомерами:  $\eta_{tr} \approx -30$  и  $-4 \cdot 10^2$ ,  $\eta_{cis} \approx 2 \cdot 10^2$  и  $6 \cdot 10^2$  для М и G5. Таким образом, при переходе от мономера к полимеру, возрастают абсолютные значения факторов усиления, связанных как с транс-, так и с цис-изомерами; при этом  $|\eta_{tr}|$  возрастает сильнее, чем  $|\eta_{cis}|$ .

Согласно теоретическим моделям [99,100,103], фактор усиления нелинейности изомеров должен зависеть от коэффициентов вращательной диффузии хромофоров  $D_r$ . Уменьшение коэффициента вращательной диффузии приводит к увеличению нелинейно-оптического отклика. [112,113] показано, что коэффициент вращательной диффузии бокового фрагмента гребнеобразного полимера, образующего нематическую фазу, значительно уменьшается с увеличением степени полимеризации. Так, для полимера со степенью полимеризации  $p = 100$  величина  $D_r$  на 3 порядка меньше, чем для соответствующего мономера. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое увеличение нелинейно-оптического отклика для НЖК с добавкой дендримера G5 по сравнению с НЖК, легированным мономером М, обусловлено уменьшением коэффициента вращательной диффузии хромофоров.

Переход от знакопеременной к отрицательной нелинейности обусловлен бóльшим возрастанием фактора усиления для транс-изомера. Это возрастание, в

свою очередь, может быть связано с различным изменением ориентации цис- и транс-изомеров при конформационных переходах для хромофоров мономера и высокомолекулярного соединения.

### 2.3. Выводы к Главе 2

Методом абберационного самовоздействия светового пучка проведены сравнительные исследования оптической ориентационной нелинейности НЖК с добавками высокомолекулярных соединений: карбосилановых дендримеров второй-четвертой генераций (G2 - G4) и гребнеобразных полимеров различной (14-97) степени полимеризации. С увеличением молекулярной массы добавки уменьшался порог переориентации и подавлялась бистабильность и, в итоге, происходило подавление ориентационного перехода первого рода.

Фактор усиления нелинейности (по сравнению с нелегированной нематической матрицей)  $\eta$  отрицателен и возрастает по модулю с увеличением угла  $\Psi$  между световым полем  $\mathbf{E}$  и директором  $\mathbf{n}$ . При увеличении молекулярной массы поглощающих добавок фактор усиления возрастает по модулю, при этом зависимость  $\eta$  от  $\Psi$  ослабевает. При увеличении молекулярной массы дендримера в пять раз, величина вращающего момента возрастает на порядок, в то время как при увеличении молекулярной массы полимера возрастание  $\eta$  происходит в два раза медленнее.

Проведено сравнительное исследование фотоизомеризации низко- и высокомолекулярных азобензольных добавок в нематической матрице и их влияния на ориентационную оптическую нелинейность НЖК. Для НЖК с добавками мономера и дендримера пятой генерации с терминальными фрагментами, аналогичными мономеру определены доли изомеров при возбуждении азодобавок лазерным пучком в нематической матрице. Существенных различий в равновесных концентрациях изомеров мономера и дендримера выявлено не было.

Коэффициент нелинейности НЖК с добавкой дендримера существенно превышает по модулю соответствующее значение для НЖК с добавкой мономера, а также отличается по знаку (для планарных образцов). Установлено, что факторы усиления нелинейности при переходе от мономера к дендримеру существенно возрастают как для транс-изомеров, так и цис-изомеров. При этом коэффициент усиления для транс-изомера возрастает сильнее (в 13 раз), чем для цис-изомера (в 3 раза), что соответствует переходу от знакопеременной к отрицательной нелинейности НЖК.

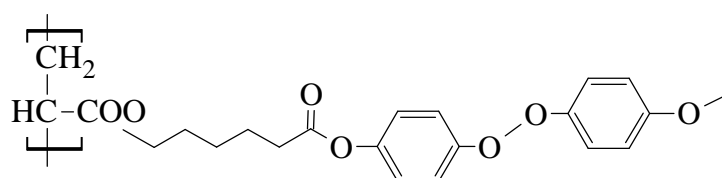
Причины в различии светоиндуцированной нелинейности НЖК связаны, по-видимому, со значительным увеличением времени вращательной диффузии азофрагментов при переходе от мономера к высокомолекулярному соединению.

## ГЛАВА 3. ОРИЕНТАЦИОННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ НЖКП

Переориентация директора в электрическом поле световой волны ранее исследовалась для низкомолекулярных жидких кристаллов. В данной главе приводятся результаты исследования светоиндуцированной переориентации директора и соответствующей оптической нелинейности нелегированного (прозрачного) и легированного поглощающими добавками нематического жидкокристаллического полимера (НЖКП).

### 3.1. Экспериментальные образцы

В качестве НЖКП использовался полимер полиакрилат (РАА), синтезированный сотрудниками химического факультета МГУ под руководством В.П. Шибаева. Степень полимеризации полимера – 82, полидисперсность ~ 1.2. Исследовались нелегированный полимер РАА, полимер с добавкой азобензольного красителя 0.05% (по весу) КД-1 а также полимер с добавкой антрахинонового красителя 0.5% (по весу) D-16 (рис. 3.1). Полимер обладает нематической фазой при температуре ниже 123°C, при 26°C происходит стеклование. Для получения однородной ориентации использовались стеклянные ячейки толщиной  $L = 50$  мкм, внутренняя поверхность которых была обработана слоем полиимида. Коэффициенты поглощения необыкновенной и обыкновенной волн в РАА+0,05% КД-1, измеренные при комнатной температуре с помощью спектрофотометра МС-122, на длине волны  $\lambda = 473$  нм составляют  $\alpha_e = 173$  см<sup>-1</sup> и  $\alpha_o = 29$  см<sup>-1</sup>, на длине волны  $\lambda = 515$  нм -  $\alpha_e = 192$  см<sup>-1</sup> и  $\alpha_o = 32$  см<sup>-1</sup> (рис. 3.2а). Коэффициенты поглощения необыкновенной и обыкновенной волн в РАА+0,5% D-16 на длине волны  $\lambda = 515$  нм -  $\alpha_e = 644$  см<sup>-1</sup> и  $\alpha_o = 210$  см<sup>-1</sup> (рис. 3.2б).



(РАА)



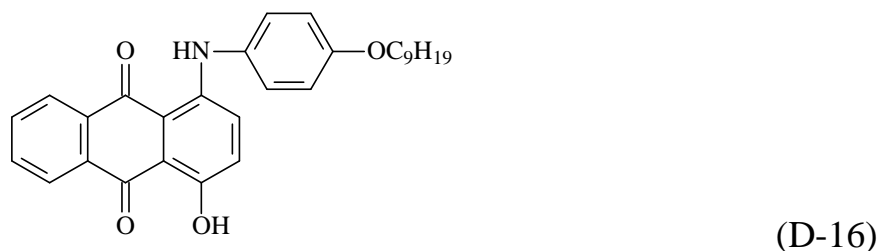
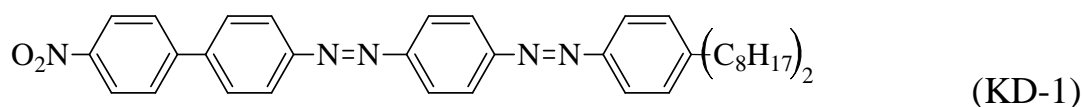


Рис. 3.1. Химические формулы полимера РАА, азобензольного красителя КД-1 и антрахинонового красителя D-16.

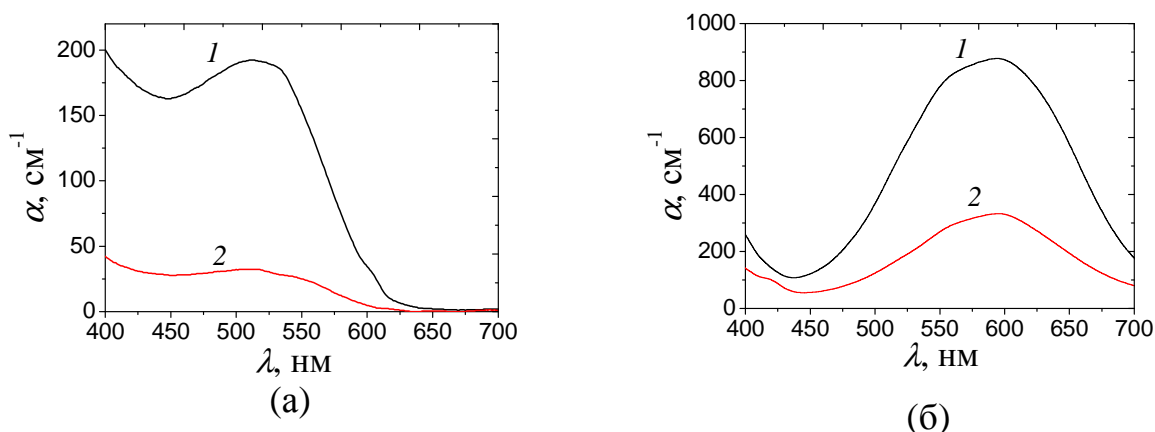


Рис. 3.2. Спектры поглощения образцов (а) РАА+0.05% КД-1 и (б) РАА+0.5% D16 для (1) необыкновенной и (2) обыкновенной волны, полученные при комнатной температуре.

Нелинейно-оптический отклик НЖКП исследовался методом абберационного самовоздействия светового пучка. Для этого использовалась экспериментальная установка (рис. 2.3). Световой пучок, падающий на НЖКП, мог дополнительно ослабляться с помощью нейтрального фильтра. Регистрация мощности падающего на жидкокристаллическую ячейку светового пучка производилась с помощью измерителя Sanwa Electric LP1. Образцы помещались между нагревательными пластинами. Температура образцов контролировалась с помощью термопары и поддерживалась постоянной. Исследования проводились в

диапазоне  $T = 90-115^\circ\text{C}$  для уменьшения вязкости полимера и, таким образом, уменьшения времени ориентационного отклика.

### 3.2. Вязко-упругие свойства НЖКП

Для исследования вязко-упругих свойств НЖКП использовался метод двулучепреломления. Переориентация НЖКП достигалась при помощи низкочастотного электрического поля ( $\nu = 3$  кГц,  $U = 10$  В). Использовался пробный световой пучок ( $P = 2$  мВт,  $\lambda = 473$  нм), плоскость поляризации которого была повернута на угол  $\varphi = 45^\circ$  (рис. 2.3). После выключения электрического поля на экране, наблюдались биения интенсивности света, прошедшего через анализатор. Биения интенсивности регистрировались с помощью USB-камеры. Угол поворота анализатора выбирался таким образом, чтобы обеспечить максимальную глубину модуляции (1.17).

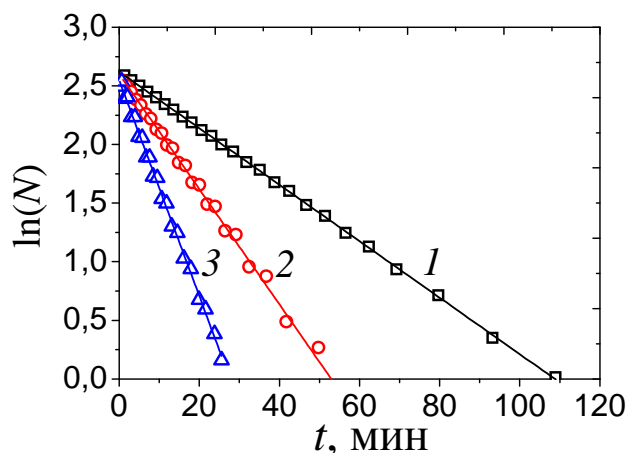


Рис. 3.3. Зависимости числа экстремумов (максимумов и минимумов пропускания) пропускания НЖКП от времени после приложения низкочастотного электрического поля при температурах образца  $T$ : (1)  $100^\circ\text{C}$ , (2)  $110^\circ\text{C}$ , (3)  $115^\circ\text{C}$ .

Релаксация директора НЖКП определяется равенством моментов упругих и вязких сил. Используя линеаризованное выражение для угла поворота директора  $\psi_m$  (1.20) и связь между  $\psi_m$  и числом биений  $N$ , получим выражение для временной зависимости  $N(t)$

$$\ln N(t) = \ln N_U - \frac{2t}{\tau_0}, \quad (3.1)$$

где  $N_U$  – количество биений, наблюдаемое после снятия низкочастотного поля.

Логарифмические зависимости экстремумов интенсивности светового пучка при различных температурах представлены на рис. (3.3). Соотношение (3.1) позволяет определить отношение коэффициента вращательной вязкости к упругой постоянной  $\gamma/K = 4.9, 2.4, 1.4$  (с/мкм<sup>2</sup>) при температурах образца  $T = 100^\circ\text{C}, 110^\circ\text{C}, 115^\circ\text{C}$ , соответственно.

Полученные данные позволяют заключить, что ориентационные процессы в полимере протекают значительно (на два порядка) медленнее, чем в низкомолекулярных нематиках. Величина вращательной вязкости существенным образом зависит от температуры образца: при увеличении температуры от  $100^\circ\text{C}$  до  $110^\circ\text{C}$  величина  $\gamma/K$  уменьшается в два раза.

### 3.3. Ориентационная оптическая нелинейность НЖКП

В качестве источника излучения использовался твердотельный непрерывный лазер с длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Схема экспериментальной установки была аналогична описанной в разделе 2.1.1. Полимер РАА при температуре  $T = 110^\circ\text{C}$  освещался сфокусированным световым пучком необыкновенной поляризации мощностью  $P = 60$  мВт ( $I \sim 1$  кВт/см<sup>2</sup>). Угол падения составлял  $\alpha = 40^\circ$ . За время  $\sim 25$  мин на экране устанавливалась картина из двух абберационных колец (рис. 3.4а), направление поляризации света сохранялось. При небольшом смещении ячейки вверх относительно светового пучка исчезала нижняя часть абберационной картины (рис. 3.4б), что соответствует самофокусировке света в среде. В поле пробного светового пучка за время  $\sim 10$  мин наблюдалась релаксация. Воздействие света обыкновенной поляризации не приводило к уширению пучка.



Рис. 3.4. Фотографии абберрационных колец самофокусировки, наблюдаемых на экране за образцом: (а) освещение полимера РАА планарной ориентации наклонно падающим световым пучком с  $\lambda = 532$  нм ( $w_0 \sim 30$  мкм) необыкновенной поляризации мощностью 60 мВт, (б) смещение ячейки вверх относительно светового пучка (исчезает нижняя часть абберрационной картины). Температура образца -  $T = 110^\circ\text{C}$ . Угловой размер фотографий  $\sim 0,05$  рад.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что под действием необыкновенной волны имела место обратимая объемная переориентация директора НЖКП к световому полю. Деформация поля директора приводила к нелинейному набегу фазы  $\sim 4\pi$ , что соответствует светоиндуцированному показателю преломления  $\Delta n = 0.02$  (коэффициент нелинейности  $n_2 \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/кВт).

Эффект переориентации директора НЖКП обусловлен анизотропией диэлектрической проницаемости на световой частоте и аналогичен воздействию низкочастотных электрических полей.

### **3.4. Светоиндуцированная переориентация директора НЖКП с добавкой красителя**

#### *3.4.1. Кинетика ориентационной оптической нелинейности НЖКП с добавкой азобензольного красителя*

Исследование ориентационного воздействия света на образец РАА+0.05% КД-1 производилось при освещении НЖКП световым пучком с  $\lambda = 473$  (рис. 2.3). Под действием светового пучка необыкновенной поляризации происходило развитие абберрационной картины в виде концентрической системы колец (рис.

3.5а), хорошо известной для ориентационной оптической нелинейности низкомолекулярных жидких кристаллов.

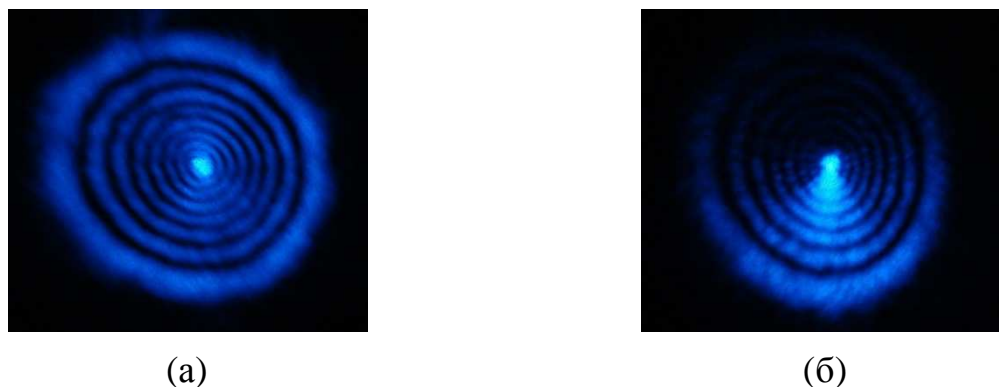


Рис. 3.5. (а) Типичная абберационная картина, образуемая при освещении полимера РАА+0,05КД-1 планарной ориентации световым пучком с  $\lambda = 473$  нм необыкновенной поляризации; (б) смещение ячейки вверх относительно светового пучка (исчезает нижняя часть абберационной картины). Угловой размер фотографий  $\sim 0,2$  рад.

При добавлении светового пучка обыкновенной поляризации, то есть при изменении угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$ , в формировании абберационной картины участвовала только компонента необыкновенной поляризации. Компонента светового пучка обыкновенной поляризации проходила через образец без существенного уширения. Независимо от геометрии взаимодействия света с НЖКП, при сдвиге ячейки вверх относительно светового пучка исчезала верхняя часть абберационной картины (рис. 3.5б), что соответствует самодефокусировке. В поле пробного светового пучка наблюдалась релаксация ( $t_0 \sim 10$  мин) абберационной картины. Полученные данные свидетельствуют об ориентационной природе наблюдаемой оптической нелинейности: под действием светового поля директор НЖКП поворачивается от светового поля, уменьшая показатель преломления необыкновенной волны.

Отметим, что поворот директора не сопровождается изменением параметра порядка нематика, что отличает этот эффект от воздействия света на азобензольные жидкокристаллические полимеры [10,84] (см. пункт 1.5).

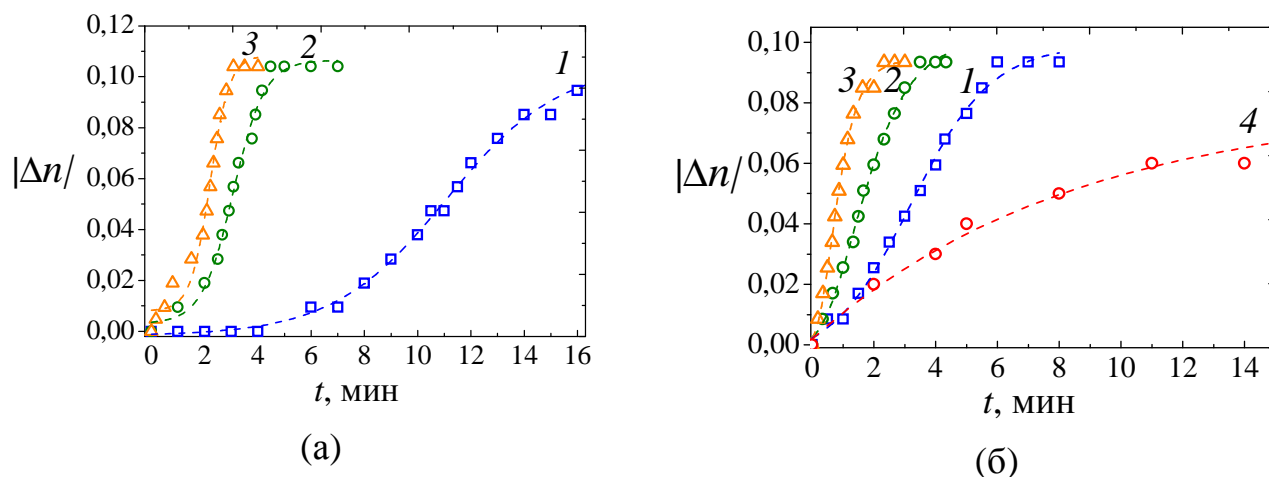


Рис. 3.6. Зависимости модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  от времени (а) при нормальном падении светового пучка ( $\lambda_1 = 473$ ) мощностью  $P = 0.32$  мВт и (б) при наклонном падении светового пучка ( $\lambda_1 = 473$ ) необыкновенной поляризации мощностью  $P = 0.16$  мВт для полимера РАА+0.05% КД-1 при различных температурах образца -  $T = (1) 90^\circ\text{C}$ , (2)  $100^\circ\text{C}$ , (3)  $110^\circ\text{C}$ ; (4) зависимость  $|\Delta n|$  от времени при мощности светового пучка  $P = 12$  мкВт.

Время установления абберационной картины существенным образом зависело от температуры НЖКП, мощности светового пучка и геометрии взаимодействия (рис. 3.6). При нормальном падении светового пучка мощностью 0,32 мВт и температуре  $T = 90^\circ\text{C}$  время развития абберационной картины составляло  $t_d \sim 20$  мин (рис. 3.6а, кривая 1). Увеличение температуры до  $T = 110^\circ\text{C}$  на порядок уменьшало время  $t_d$ . В отличие от нормального падения, при наклонном падении светового пучка увеличение светоиндуцированного показателя  $|\Delta n|$  преломления было более резким (рис. 3.4б). Стационарные значения  $|\Delta n|$  близки к оптической анизотропии НЖКП, что свидетельствует о переориентации директора перпендикулярно подложкам жидкокристаллической ячейки. При уменьшении мощности светового пучка время  $t_d$  существенно увеличивалось (рис 3.6а, кривые 1 и 4).

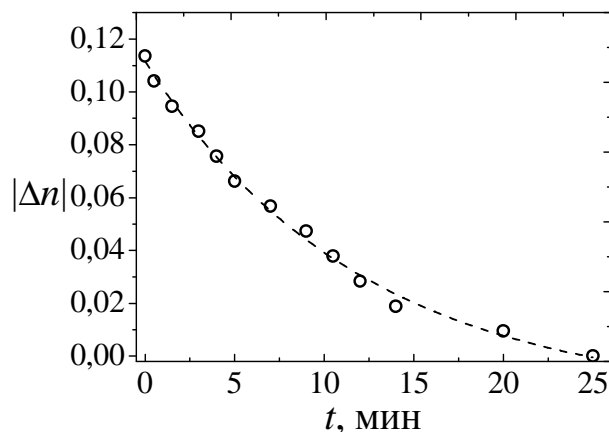


Рис. 3.7. Релаксация модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  после облучения нормально падающим световым пучком ( $\lambda_1 = 473$ ) для полимера PAA+0.05% КД-1 при температуре  $T = 110^\circ\text{C}$ .

В отсутствие воздействия света (в поле пробного светового пучка) наблюдалась экспоненциальная релаксация светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  (рис. 3.7). Характерное время релаксации -  $t_0 = 12$  мин. Аналогичная зависимость была получена после освещения наклонно падающим световым пучком. Время релаксации по порядку величины совпадает с временем релаксации  $t_0 = 32$  мин после приложения низкочастотного электрического поля (рис. 3.3б, кривая 2). Однако,  $t_0$  после воздействия светового поля меньше, что может быть связано с ускорением релаксации за счет поперечных упругих сил, обусловленных ограниченностью светового пучка.

#### 3.4.2. Светоиндуцированные ориентационные переходы в НЖКП с добавкой азобензольного кристалла

При нормальном падении света на НЖКП была получена пороговая зависимость стационарного значения  $|\Delta n|$  от световой мощности  $P$  (рис. 3.8а, кривая 1). Порог переориентации составлял  $P_{\text{th}} = 12$  мкВт (плотность мощности на оси пучка  $I = 2P/\pi w_0^2$  равна  $0.42$  Вт/см<sup>2</sup>). Время получения стационарной абберационной картины вблизи порога  $\sim 1$  часа. При удалении от порога это время значительно уменьшается.

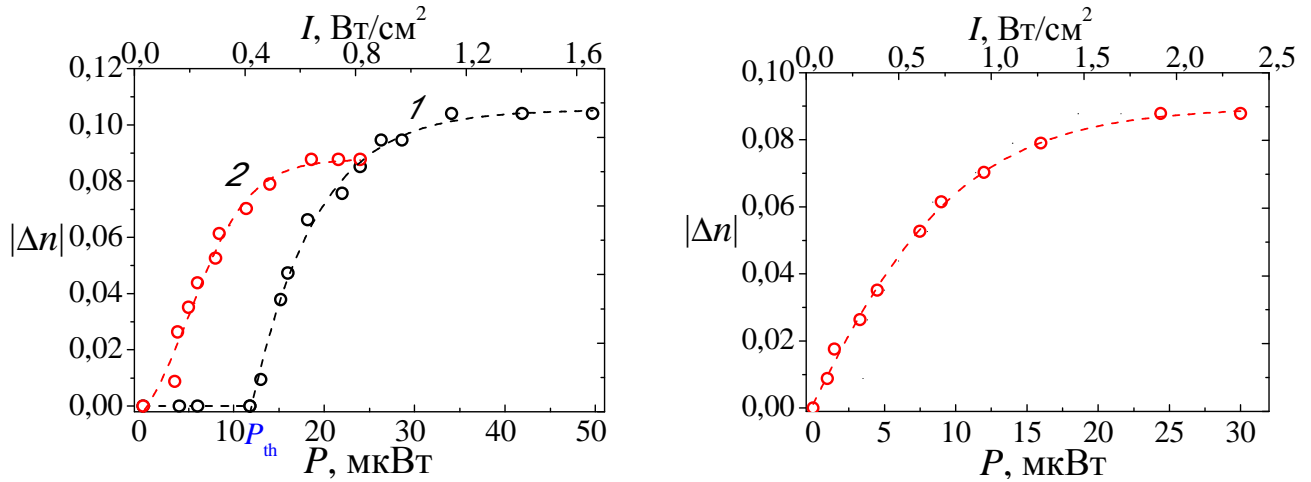


Рис. 3.8. Зависимость стационарного значения модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности  $P$  (и интенсивности  $I$ ) (а) при (1) нормальном и (2) наклонном падении светового пучка ( $\lambda_1 = 473$ ), (б) при наклонном падении светового пучка ( $\lambda_2 = 532$  нм) на полимер РАА+0.05% КД-1, температура образца -  $T = 110^\circ\text{C}$ .

При наклонном ( $\alpha = 40^\circ$ ) падении света на НЖКП зависимость стационарного значения  $|\Delta n|$  от световой мощности  $P$  была беспороговой (рис. 3.8а, кривая 2). При этом возрастал нелинейно-оптический отклик: насыщение  $|\Delta n|$  достигалось вблизи порогового значения  $P_{th}$ . Значение  $|\Delta n|$  в состоянии насыщения меньше, чем в случае нормального падения, что объясняется меньшим углом разворота директора ( $90^\circ - \beta$ ). Под действием светового пучка с  $\lambda_2 = 535$  нм была получена аналогичная зависимость  $|\Delta n|$  от  $P$  (рис. 3.8б). При этом интенсивность пучка, необходимая для переориентации директора, за счет меньшего размера перетяжки была несколько больше. Данная особенность может быть вызвана влиянием поперечных упругих сил, препятствующих повороту директора [40].

Характерный коэффициент нелинейности  $n_2 = |\Delta n|/I$  на длине волны  $\lambda = 473$  нм составляет  $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вт}$  ( $|\Delta n| = 0.1$  при  $P = 3P_{th}$ ), а соответствующая величина нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В}^2$ . Это значение на порядок превышает максимально достигнутый коэффициент нелинейности  $n_2 \sim 0.01 \text{ см}^2/\text{Вт}$  для низкомолекулярной композитной системы,



обладающей схожим поглощением (оценка была произведена по данным работы [74] для планарного НЖК с добавкой 2% азополимера П1).

Малые интенсивности света, необходимые для ориентационного отклика НЖКП, позволяют наблюдать нелинейно-оптические эффекты в поле некогерентных источников. Так, для исследуемого образца при наклонном падении света от слабосфокусированного светодиода с длиной волны в максимуме излучения  $\lambda = 430$  нм и мощностью 40 мВт ( $I \sim 0.2$  Вт/см<sup>2</sup>) методом двулучепреломления была зарегистрирована переориентация директора и соответствующее изменение показателя преломления необыкновенной волны ( $\Delta n \sim 0.05$ ).

### 3.4.3. Влияние поляризации на светоиндуцированные ориентационные переходы в НЖКП с добавкой азобензольного красителя

Перейдем к рассмотрению влияния поляризации света на нелинейно-оптический отклик НЖКП. Для низкомолекулярных жидких кристаллов ориентация директора происходит только под действием необыкновенной волны [79]. Для нематических жидких кристаллов, легированных поглощающими азобензольными добавками характерна зависимость нелинейно-оптического отклика от поляризации светового пучка [73].

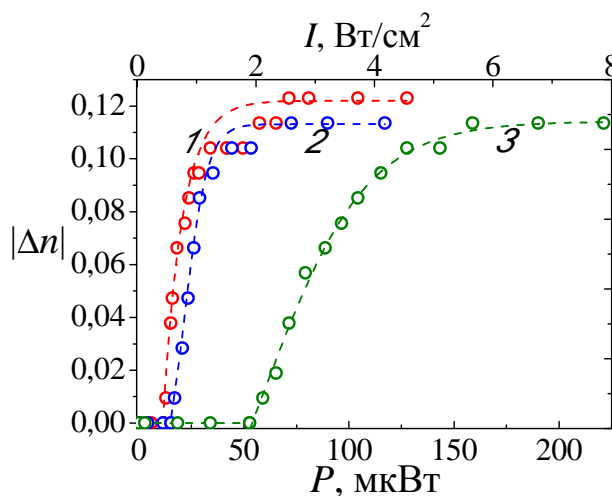


Рис. 3.9. Зависимость стационарного значения модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности  $P$  (и интенсивности  $I$ ) при нормальном падении светового пучка ( $\lambda_1 = 473$  нм) на

полимер РАА+0.05% КД-1, температура образца -  $T = 110^{\circ}\text{C}$ . Угол поворота плоскости поляризации  $\varphi$ : (1)  $0^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ .

На рис. 3.9 представлены зависимости стационарного значения  $|\Delta n|$  от световой мощности  $P$  при различных углах поворота плоскости поляризации. При увеличении угла  $\varphi$  увеличивалась пороговая мощность: для  $\varphi = 0^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  порог переориентации составляет  $P = 12$ ,  $17$ ,  $52$  мкВт. При этом значение соответствующей мощности необыкновенной световой волны  $P_e = 12$  мкВт сохраняется. Следовательно, обыкновенная волна не оказывает влияние на ориентационную нелинейность НЖКП.

#### *3.4.4. Кинетика фотоизомеризации азодобавки при различных значениях температуры НЖКП*

В случае низкомолекулярной нематической матрицы угол поворота плоскости поляризации существенно влияет на соотношение транс- и цис-изомеров и, соответственно, фактор усиления нелинейности  $\eta$  (1.10). Как было показано выше, обыкновенная световая волна не приводит к изменению нелинейно-оптического отклика поглощающего НЖКП. Эта особенность может быть связана с другим режимом взаимодействия света с поглощающей добавкой в нематической матрице. В Главе 2 было показано, что для высокомолекулярных азодобавок реализуется режим насыщения, то есть соотношение транс- и цис-изомеров в световом поле не зависит от интенсивности светового пучка, а определяется только соотношением их квантовых выходов и коэффициентов поглощения (2.3). В изучаемом случае для НЖКП при значительно меньших интенсивностях светового пучка, время между повторным возбуждением азомолекулы  $t_{\text{пер}}$  может быть меньше, чем время релаксации цис-изомера  $\tau_c$ . В таком режиме свет будет возбуждать в основном транс-изомеры, индуцирующие отрицательную оптическую нелинейность.

Для проверки этого предположения была произведена оценка времен  $t_{\text{пер}}$  и  $\tau_c$ . Время жизни цис-изомера при температуре  $T = 110^{\circ}\text{C}$  определялось следующим

образом. Скорость тепловой релаксации цис-изомеров  $k_c \propto 1/\tau_c$  экспоненциально зависит от энергии активации  $E_A$  (закон Аррениуса), то есть от величины потенциального барьера (рис. 1.3)

$$k_c \propto e^{-\frac{E_A}{T}}. \quad (3.2)$$

Для определения  $E_A$  исследовалась кинетика поглощения НЖКП при различных температурах. НЖКП с добавкой КД-1 освещался при нормальном падении несфокусированного светового пучка необыкновенной поляризации от твердотельного лазера с длиной волны  $\lambda = 457$  нм и интенсивностью  $I = 300$  мВт/см<sup>2</sup> в течение  $t = 30$  с. Используемая плотность мощности сравнима с порогом переориентации, однако, время облучения намного меньше времени, необходимого для поворота директора НЖКП. Сразу после выключения пучка накачки при помощи пробного (не приводящего к изменению концентраций изомеров) светового пучка с  $\lambda = 521$  нм, близкой к максимуму поглощения транс-изомера азодобавки, с помощью спектрометра (J&M TIDAS) измерялась временная зависимость оптической плотности (рис. 3.10а).

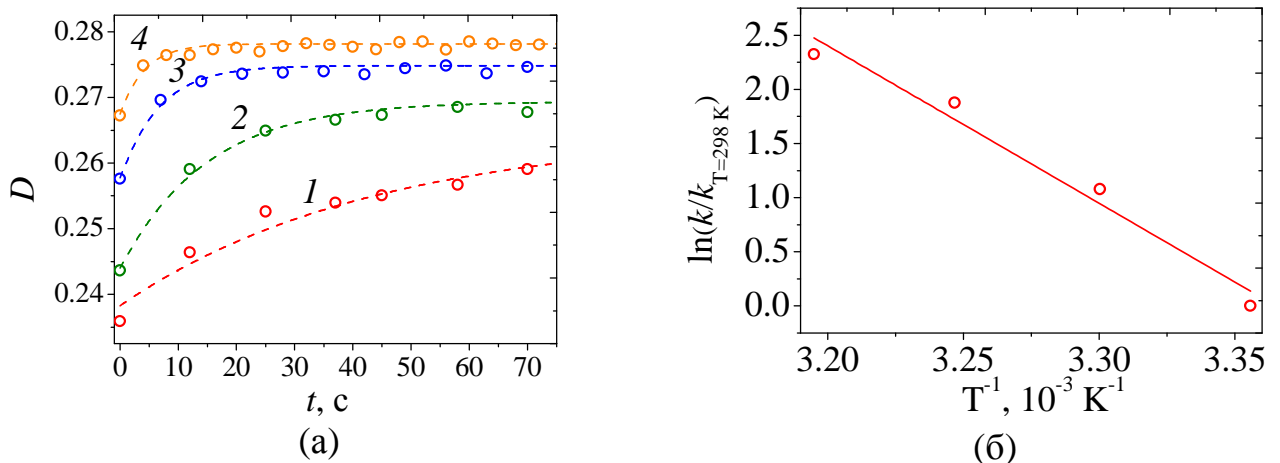


Рис. 3.10. (а) Временная зависимость поглощения пробной е-волны с  $\lambda = 521$  нм, соответствующей максимуму поглощения транс-изомера КД-1 (0,05%) в матрице РАА, при различных температурах  $T$ : 25°C, 30°C, 35°C, 40°C. (б) Зависимость логарифма скорости релаксации от обратной температуры.

Так как изменение поглощения обусловлено процессом тепловой релаксации цис-изомеров ( $\Delta D \sim \exp(-t/t_0)$ ), то время этой релаксации  $t_0$  и есть среднее время жизни цис-изомера  $\tau_c$ . На рис. 3.10б представлена зависимость скорости релаксации, нормированной на скорость при  $T = 298$  К, от обратной температуры. Наклон линейной аппроксимации определяет энергию активации  $E_A = 120$  Дж/моль. Соотношение (3.2) позволяет оценить время жизни цис-изомера при  $T = 110^\circ\text{C}$ :  $\tau_c = 6 \cdot 10^{-4}$  с.

Время между повторным возбуждением цис-изомера  $t_{\text{rep}}$  равно

$$t_{\text{rep}} = \frac{n_{\text{dye}}}{\nu_{\text{ph}}}, \quad (3.3)$$

где  $n_{\text{dye}}$  – количество молекул красителя в освещаемой области,  $\nu_{\text{ph}}$  – частота поглощения световых квантов. Для оценки  $n_{\text{dye}}$  и  $\nu_{\text{ph}}$  воспользуемся соотношениями

$$n_{\text{dye}} = N_A m_p \cdot 0.05\% / M, \quad (3.4)$$

$$\nu_{\text{ph}} = \frac{P}{h\nu} \cdot \alpha L, \quad (3.5)$$

где  $N_A$  – число Авагадро,  $m_p$  – масса полимера в освещаемом объеме ( $m \cdot 0.05\%$  – масса азодобавки),  $M$  – молярная масса азодобавки,  $\nu$  – частота света. Из (3.3)-(3.5) с учетом  $P \sim 10$  мкВт получим оценку  $t_{\text{rep}} \sim 1 \cdot 10^{-2}$  с. Таким образом, время жизни цис-изомера  $\tau_c$  много больше времени  $t_{\text{rep}}$ . Это подтверждает предположение о том, что в световом поле концентрация цис-изомеров в световом поле намного меньше концентрации транс-изомеров.

Следует подчеркнуть, что в отличие от режима насыщения фотоизомеризации, при котором отрицательный ориентационный отклик транс-изомеров частично компенсируется положительным откликом цис-изомеров, для НЖКП с добавкой КД-1 в формировании ориентационного момента, действующего на директор, участвуют только транс-изомеры красителя, что служит одним из факторов

усиления ориентационной нелинейности НЖКП по отношению к низкомолекулярным нематикам.

### 3.4.5. Светоиндуцированные ориентационные переходы в НЖКП с добавкой антрахинонового красителя

Полимер РАА с добавкой конформационно стабильного красителя D-16 освещался световым пучком необыкновенной поляризации с  $\lambda_2 = 532$  нм при наклонном ( $\alpha = 40^\circ$ ) падении. За время  $\sim 0.1$  образовывалась абберационная картина, связанная с нагревом НЖКП в освещаемой области (рис. 3.11, кривая 1). Нагрев НЖКП приводит к изменению параметра порядка  $S$  и, следовательно, изменению показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн [29]. Дальнейшее освещение приводит к увеличению числа абберационных колец (рис. 3.11, кривая 2). При  $P > 3$  мВт происходит уменьшение числа колец, обусловленное существенным уменьшением  $S$  и, соответственно, оптической анизотропии НЖКП; при  $P > 4$  мВт – переход освещаемой области НЖКП в изотропную фазу.

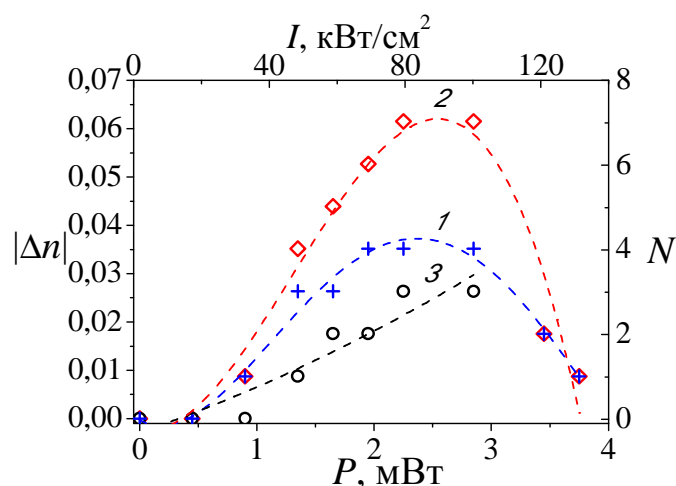


Рис. 3.11. Зависимость стационарного значения модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  и числа абберационных колец  $N$  самодефокусировки от мощности  $P$  (и интенсивности  $I$ ) при наклонном падении светового пучка ( $\lambda_2 = 532$  нм) на полимер РАА+0.5% D-16, температура образца -  $T = 110^\circ\text{C}$ . Кривая 1 – суммарное число абберационных колец, кривая, 2 – число «тепловых» колец, 3 – число ориентационных колец самодефокусировки.

Стационарная картина развивалась за время  $\sim 20$  мин. В поле пробного светового пучка наблюдалась быстрая ( $\sim 0.1$  с) релаксация абберационных колец, обусловленных нагревом НЖКП. Далее происходила медленная ( $\sim 10$  мин) релаксация абберационных колец, обусловленных переориентацией директора НЖКП.

Путем вычитания суммарного светоиндуцированного показателя преломления и  $|\Delta n|$ , обусловленного нагревом НЖКП, можно получить соответствующее значение, обусловленное поворотом директора НЖКП (рис. 3.11, кривая 3).

#### 3.4.6. Факторы усиления поглощающих НЖКП

Сравнив мощности, необходимые для возникновения одного и того же  $|\Delta n|$ , для легированного и нелегированного НЖКП, можно оценить фактор усиления  $\eta$  светоиндуцированного вращающего момента. При облучении полимера РАА световым пучком с длиной волны  $\lambda_2 = 532$  нм наблюдалось 2 абберационных кольца, что эквивалентно  $|\Delta n| \sim 0.02$ , при  $P = 60$  мВт. Такое же значение  $|\Delta n|$  возникает для РАА+0.05% КД-1 при  $P = 4$  мкВт, а для РАА+0.5% D-16 при  $P = 2$  мВт. Таким образом, фактор усиления для РАА+0.05% КД-1 равен  $\eta_{Azo} \sim 10^4$ , а для РАА+0.5% D-16  $\eta_{Ant} \sim 30$ . Фактор усиления  $\eta_{Ant}$ , индуцируемой добавкой D-16 в НЖКП, близок к значению для низкомолекулярного НЖК с тем же красителем [69], в то время как для НЖКП с добавкой КД-1 это значение на два порядка выше, чем для аналогичной низкомолекулярной системы, оцененное на основании [70] (при схожих концентрациях красителя).

Этот результат можно объяснить следующим образом. Как было упомянуто в Главе 1, при переходе от низкомолекулярному к высокомолекулярному нематику (гребнеобразному полимеру) существенно возрастает вращательная вязкость, при этом упругие постоянные Франка по порядку величины не меняются. Светоиндуцированный вращающий момент обусловлен неравновесным ансамблем возбужденных молекул красителя. Если время жизни возбужденного

состояния меньше, чем время его вращательной диффузии  $\tau_D$ , то именно это время будет определять величину вращающего момента, действующего на матрицу. Такой случай имеет место для полимера с добавкой антрахинонового красителя D-16: при существенно бóльших временах развития деформации поля директора, действие светового поля сопоставимо с низкомолекулярным жидким кристаллом. При освещении полимера с азобензольной добавкой роль «возбужденной» молекулы выполняет метастабильный цис-изомер, время жизни  $\tau_c$  которого превышает время вращательной диффузии  $\tau_D$ . Соответственно,  $\tau_c$  будет определять величину вращающего момента. В случае полимерной матрицы  $\tau_D$  возрастает на 2-3 порядка [112,113], что и приводит к увеличению фактора усиления  $\eta_{Azo}$  по отношению к низкомолекулярной матрице.

Отметим, что значение нормированного на поглощение фактора усиления (см. п. 1.4)  $|\eta_d| = |\eta|/(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \sim 30$  см для НЖКП с добавкой азокрасителя на порядок превышает максимальное значение  $|\eta_d|$  наблюдавшееся для НЖК с добавкой азобензольного полимера П1 [74]. Таким образом, полученное для полимера усиление ориентационного момента НЖКП, существенно превышает значения, достигнутые ранее для аналогичных систем (нематическая матрица+краситель).

### 3.5. Выводы к Главе 3

Обнаружена и исследована светоиндуцированная ориентационная нелинейность в гребнеобразном жидкокристаллическом полимере, обладающем нематической фазой.

Эффект возникновения обратимой деформации поля директора НЖКП, приводящий к появлению абберационной картины, аналогичен эффекту в низкомолекулярных жидких кристаллах и обусловлен анизотропией диэлектрической проницаемости на световой частоте. Свет необыкновенной поляризации воздействует на индуцированные им диполи, и директор НЖКП

поворачивается к световому полю, при этом увеличивается показатель преломления необыкновенной волны.

В поглощающих НЖКП наблюдалась оптическая нелинейность, обусловленная поворотом директора от светового поля. Ориентационный момент проявляющийся в таких системах, так же как и для низкомолекулярных нематиков обусловлен ориентационно селективным возбуждением красителя и изменением его взаимодействия с молекулами матрицы.

При нормальном падении светового пучка на НЖКП с добавкой азобензольного красителя происходит светоиндуцированный ориентационный переход второго рода, аналогичный переходу Фредерикса в низкочастотных электрических и магнитных полях, а также светоиндуцированным переходам в низкомолекулярных нематиках. Наклонное падение света приводит к беспороговой переориентации директора НЖКП.

Коэффициент нелинейности  $n_2 = |\Delta n|/I$  при пороговом переходе в НЖКП с добавкой азосоединения составляет  $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вт}$  ( $\chi^{(3)} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В}^2$ ). Эта величина на порядок превышает максимально достигнутое значение для низкомолекулярной композитной системы. Столь существенное возрастание коэффициента нелинейности обусловлено двумя факторами. Первый фактор связан с увеличением времени вращательной диффузии азокрасителя в полимерной матрице, второй - обусловлен малой концентрацией цис-изомеров по сравнению к концентрации транс-изомеров в световом поле. Последнее обстоятельство объясняет также тот факт, что, в отличие от низкомолекулярных НЖК, легированных азобензольным красителями, добавление обыкновенной волны не влияет на оптическую нелинейность НЖКП.

Коэффициент нелинейности, индуцируемой антрахиноновой добавкой в НЖКП, совпадает по порядку величины с соответствующей величиной для низкомолекулярного НЖК с той же добавкой.



## ГЛАВА 4. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЖК И НЖКП

В данной главе представлен ряд нелинейно-оптических эффектов, проявляющихся в легированных красителями НЖК и НЖКП.

Рассмотрены такие эффекты, как трансформация перехода первого рода при изменении поляризации света, переход первого рода в НЖК под действием наклонно падающей световой волны и низкочастотного электрического поля, светоиндуцированное изменение пропускания в нематической твист-ячейке и визуализация фазового объекта с нелинейным фильтром Цернике на основе НЖК и НЖКП.

### 4.1. Трансформация ориентационного перехода первого рода в НЖК при изменении поляризации света

#### 4.1.1. Светоиндуцированные ориентационные переходы в присутствии обыкновенной волны

Рассмотрим влияние поляризации на ориентационную оптическую нелинейность НЖК с добавкой дендримера G2.

Условия эксперимента описаны в пункте 2.1.1. Световой пучок нормально падает на планарный НЖК ЖКМ-1277+0.15% G2. На рис. 4.1a приведены зависимости числа абберационных колец  $N$  и модуля среднего светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности необыкновенной волны  $P_e = P \cos^2 \varphi$  при нормальном падении светового пучка на образец и различных углах поворота плоскости поляризации  $\varphi$ . Из рис. 4.1a следует, что с ростом угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$  происходит уменьшение порогов переориентации ( $P_1, P_2$ ), а область бистабильности сужается и исчезает. Таким образом, при добавлении обыкновенной световой волны увеличивается нелинейно-оптический отклик НЖК. При этом ориентационный

переход первого рода, сопровождающийся областью бистабильности, сменяется переходом второго рода.

При фиксированном значении мощности светового пучка (из интервала ( $P_2$ ;  $P_1$ )) и изменении угла  $\varphi$  были обнаружены переходы первого рода, сопровождавшиеся бистабильностью поля директора (рис. 4.1б). Рассмотрим, например, зависимость для  $P = 18.5$  мВт (рис. 4.1б, кривая 1). При повороте плоскости поляризации от направления необыкновенной волны ( $\varphi = 0^\circ$ ) до  $\varphi_1 = 35^\circ$  абберационная картина не наблюдалась, т.е. переориентация директора не происходила; при  $\varphi = \varphi_1$  формировались  $N = 25$  абберационных колец ( $|\Delta n| = 0.12$ ). Дальнейшее увеличение  $\varphi$  приводило к монотонному уменьшению  $N$  (подавлению переориентации). Последующее уменьшение угла  $\varphi$  приводило к монотонному возрастанию  $N$  до 25 и, следовательно,  $|\Delta n|$  до 0.17 (при  $\varphi = 0^\circ$ ). Таким образом, в интервале  $0^\circ < \varphi < 35^\circ$  существуют два устойчивых состояния поля директора.

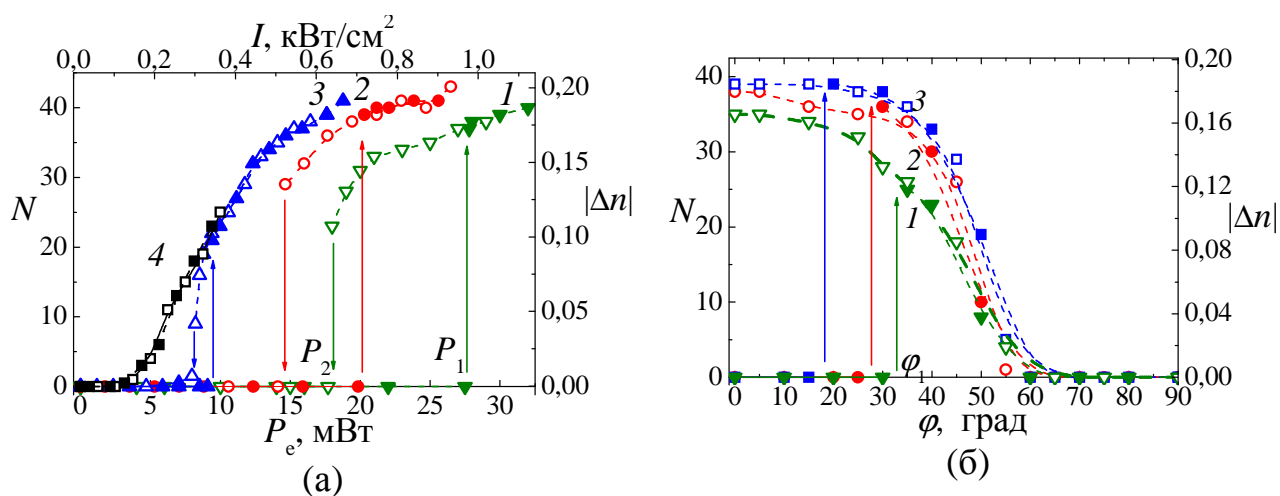


Рис. 4.1 Зависимости числа абберационных колец  $N$  и модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  (усредненного по толщине образца) (а) от мощности (и интенсивности  $I$ ) необыкновенной волны  $P_e = P_0 \cos^2 \varphi$  ( $\lambda = 473$  нм) при различных углах поворота плоскости поляризации  $\varphi = (1) 0^\circ$ , (2)  $20^\circ$ , (3)  $40^\circ$ , (4)  $60^\circ$ , (б) от угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$  при различных значениях мощности светового пучка  $P = (1) 18.5$  мВт, (2) 20 мВт и (3) 23 мВт, нормально падающего на планарно ориентированный ЖКМ-1277+0.15% G2. Рассматривается нормальное падение света на НЖК. Заштрихованные символы соответствуют увеличению мощности  $P_e$ , незаштрихованные – уменьшению  $P_e$ .

Увеличение мощности светового пучка (рис. 4.1б, кривые 2-3) вызывало уменьшение области бистабильности поля директора (уменьшение порогового значения  $\varphi_1$ ) и увеличение максимального нелинейного набега фазы, возникающего при переходе.

#### 4.1.2. Расчет ориентационных переходов НЖК

Рассмотрим переориентацию директора под действием нормально падающего светового пучка произвольной поляризации при нормальном падении на планарный НЖК (рис. 2.3). Световое поле представим в виде суперпозиции необыкновенной и обыкновенной волн в плосковолновом приближении

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{e}_x A_e \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)) / 2 + \text{к.с.} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{E}_o = \mathbf{e}_z A_o \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)) / 2 + \text{к.с.} \quad (4.2)$$

где  $A_e$ ,  $A_o$ ,  $\mathbf{k}$  – амплитуды и волновой вектор необыкновенной и обыкновенной волн,  $\omega$  – частота светового поля,  $\mathbf{e}_i$  ( $i = x, y, z$ ) – орты координат (рис. 1.2). Используя (4.1), (4.2), (1.9) и (1.11), учитывая перпендикулярность директора  $\mathbf{n}$  и поля  $\mathbf{E}_o$  и пренебрегая быстро осциллирующими во времени членами, получим выражение для вращающего момента

$$\begin{aligned} \Gamma_{opt} &= \Gamma_{dye} + \Gamma_{tr} = \\ &= \frac{(\eta + 1)\Delta\varepsilon}{8\pi} \mathbf{e}_z A_e^2 \sin\psi \cos\psi + \frac{(\eta + 1)\Delta\varepsilon}{8\pi} (\mathbf{e}_x \sin\psi - \mathbf{e}_y \cos\psi) A_e A_o \cos\psi \cos((\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_o)\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Второе слагаемое в правой части (4.3) изменяется вдоль оси  $Y$  с характерным периодом  $d = \lambda/(n_e - n_o) \sim 3$  мкм. Поскольку упругая энергия НЖК обратно пропорциональна квадрату характерного периода деформации, а  $d \ll L$ , то это слагаемое не должно привести к заметному искажению поля директора, и им можно пренебречь. Таким образом, переориентация директора в рассматриваемой геометрии взаимодействия светового поля и директора НЖК происходит под действием только необыкновенной волны.

Однако фактор усиления, который определяется соотношением цис- и транс-изомеров, зависит от угла  $\Psi$  между направлением поляризации падающей световой волны и директором НЖК (см. 1.5). Угол  $\Psi$ , в свою очередь можно выразить через угол поворота директора  $\psi$  и угол поворота плоскости поляризации  $\varphi$  при помощи соотношения (2.9) (при формальной замене  $\beta$  на  $\psi$ ). Фактор усиления  $\eta$  (1.11) представим в виде

$$\eta(\psi, \varphi) = \eta_0(1 + m(\sin^2 \psi + \sin^2 \varphi \cos^2 \psi)). \quad (4.4)$$

С учетом (4.3) и (4.4) получим окончательно выражение для светоиндуцированного вращающего момента

$$\Gamma_{opt} = \mathbf{e}_z \frac{\Delta \varepsilon}{8\pi} (1 + \eta_0)(1 + m(\sin^2 \psi + \sin^2 \varphi \cos^2 \psi)) A_e^2 \sin \psi \cos \psi. \quad (4.5)$$

Деформация поля директора определяется балансом моментов (1.3)-(1.4) и (4.5)

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} + \delta_e (1 + m \sin^2 \psi + m \sin^2 \varphi \cos^2 \psi) \sin \psi \cos \psi, \quad (4.6)$$

где  $\delta_e = \delta \cos^2 \varphi = \Delta \varepsilon \eta_0 L^2 |A_e|^2 / 8\pi K$  – безразмерная интенсивность необыкновенной волны ( $\delta$  – суммарная интенсивность светового пучка). Используя синусоидальное приближение (1.6) для угла поворота директора по толщине НЖК, аналогично (1.7) (см. п. 1.3), получим

$$\frac{d\psi_m}{d\tau} = -\psi_m + \delta_e (A(\psi_m) + B(\psi_m) \sin^2 \varphi), \quad (4.7)$$

где  $A(\psi_m) = J_1(2\psi_m) + \frac{m}{2} J_1(2\psi_m) - \frac{m}{4} J_1(4\psi_m)$  и  $B(\psi_m) = \frac{m}{2} J_1(2\psi_m) + \frac{m}{4} J_1(4\psi_m)$ .

Последнее выражение позволяет численно получить зависимости стационарного ( $d\psi_m/d\tau = 0$ ) угла поворота директора от интенсивности  $\delta_e$  и угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$  (рис. 4.2).

Рассмотрим сначала переориентацию директора под действием светового пучка различных углах поворота плоскости поляризации  $\varphi$  в отсутствие низкочастотного поля ( $\delta_G = 0$ ) (рис. 4.2а). Тривиальное решение  $\psi_m = 0$  уравнения (4.7) является устойчивым при  $\delta_e < \delta_{e,1}$ , где

$$\delta_{e,1} = (1 + m \sin^2 \varphi)^{-1}. \quad (4.8)$$

Величина  $\delta_{e,1}$  соответствует порогу прямого перехода. Нетривиальные стационарные решения уравнения (4.7) при различных значениях угла  $\varphi$  представлены на рис. 4.2а. Эти решения устойчивы при  $d\delta_e/d\psi_m > 0$  или  $\delta > \delta_{e,2}$ , где

$$\delta_{e,2} = \frac{1}{dA/d\psi_m + (dB/d\psi_m) \sin^2 \varphi} \quad (4.9)$$

Из рис. 4.2а видно, что при  $\varphi = 0^\circ$  (кривая 1) имеет место скачкообразный обратный переход при  $\delta_{e,2} < \delta_{e,1}$  (в точке А), т.е. в области  $\delta_{e,2} < \delta_e < \delta_{e,1}$  существует бистабильность поля директора. Значение параметра  $m = 3.2$ , использованное в расчетах, соответствует экспериментальному значению относительной ширины области бистабильности  $\Delta = (P_1 - P_2)/P_1 = 0.38$  (рис. 4.3а, кривая 1).

Рассмотрим теперь ориентационные переходы, происходящие при фиксированной мощности светового пучка  $\delta = \text{const}$  и вращении плоскости поляризации. Из уравнения (4.7) в стационарном режиме получаем

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{2} \arccos \left( \frac{A \pm \sqrt{(A+B)^2 - 4B\psi_m / \delta}}{B} \right). \quad (4.10)$$

Решение  $\varphi_+$  устойчиво при условии  $d\varphi_+/d\psi_m > 0$ , а  $\varphi_-$  - при  $d\varphi_+/d\psi_m < 0$ . Поскольку производная  $d\varphi_+/d\psi_m > 0$  при любых  $0 < \psi_m < \pi/2$ , то решение  $\varphi_+$  всегда неустойчиво. Нулевое решение  $\psi_m = 0$  является устойчивым при

$$0 < \xi < \xi_1 = \left[ (m-1) - \sqrt{(m+1)^2 - 4m/\delta} \right] / 2m, \quad (4.11)$$

$$\xi > \xi_2 = \left[ (m-1) + \sqrt{(m+1)^2 - 4m/\delta} \right] / 2m \quad (\text{где } \xi = \sin^2 \varphi). \quad (4.12)$$

Решения (4.10) при фиксированной безразмерной интенсивности из интервала  $0.63 < \delta < 1$  и изменении угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$ , в котором существует бистабильность при  $\varphi = 0^\circ$  (рис. 4.1б, кривая 1), представлены в виде  $\psi_m(\sin^2 \varphi)$  на рис. 4.2б. Из рисунка видно, что в зависимости от величины  $\delta$ , возможны различные режимы светоиндуцированной переориентации директор НЖК.

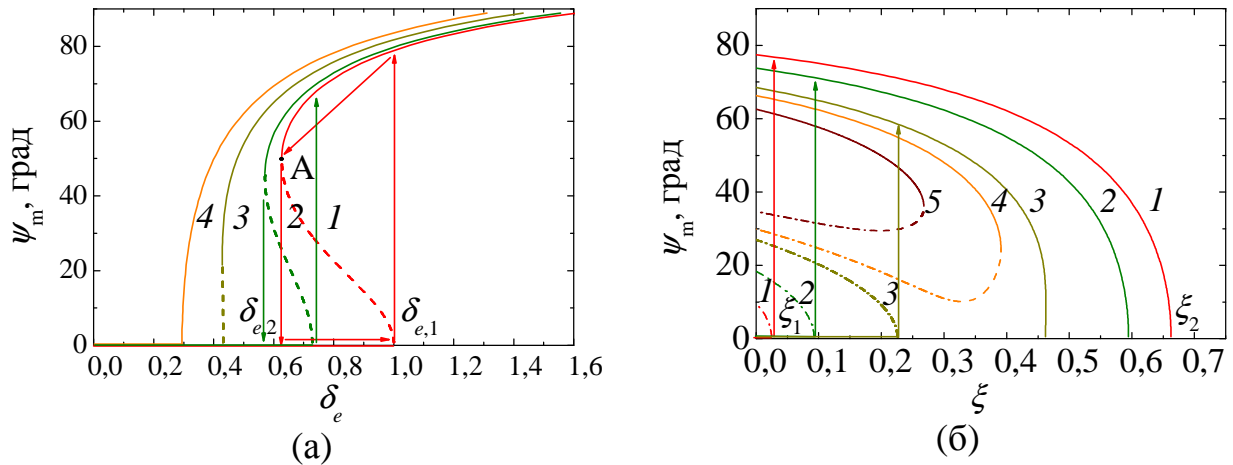


Рис. 4.2. (а) Теоретические зависимости угла поворота директора  $\psi_m$  от безразмерной интенсивности необыкновенной волны  $\delta_e$  при различных углах поворота плоскости поляризации  $\varphi = (1) 0^\circ, (2) 20^\circ, (3) 40^\circ, (4) 60^\circ$ . Сплошными линиями показаны устойчивые решения, штриховыми – неустойчивые. (б) Теоретические зависимости угла поворота директора  $\psi_m$  от параметра  $\xi = \sin^2 \varphi$  при различных значениях безразмерной мощности: (а)  $\delta = (1) 0.95, (2) 0.85, (3) 0.75, (4) 0.72, (5) 0.65$ . Сплошными линиями показаны устойчивые решения  $\sin^2 \varphi_-$ , штриховыми – неустойчивые решения  $\sin^2 \varphi_-$ , штрих-пунктирными – неустойчивые решения  $\sin^2 \varphi_+$ .

При  $0.75 \leq \delta < 1$  (рис. 4.2б, кривые 1-3) увеличение  $\xi = \sin^2 \varphi$  приводит к ориентационному переходу первого рода в деформированное состояние (в интервале  $\xi_1 < \xi < \xi_2$  тривиальное решение неустойчиво, поэтому угол

переориентации  $\psi_m$  меняется скачком при  $\xi = \xi_1$ ). При дальнейшем увеличении  $\xi$  деформация поля директора подавляется вследствие уменьшения необыкновенной компоненты светового поля. При последующем уменьшении  $\xi$  угол  $\psi_m$  монотонно увеличивается; переход в недеформированное состояние не происходит. Таким образом, теоретическая модель согласуется с результатами эксперимента (рис. 4.1б).

В интервале  $0.63 < \delta < 0.75$  нулевое решение устойчиво при любых  $\xi$ . При этом существует также устойчивое нетривиальное решение (рис. 4.2б, кривые 4-5). Перейти в это состояние можно, например, дополнительно воздействуя на НЖК дестабилизирующим низкочастотным полем, что было проверено экспериментально.

#### 4.1.3. Фазовые диаграммы ориентационных переходов НЖК

Как было упомянуто во Введении (см. 1.4), приложение к подложкам НЖК напряжения, также как и добавление обыкновенной волны, приводит к уменьшению области бистабильности, уменьшению порогов перехода и, в итоге, к исчезновению перехода первого рода [78,104]. Для простого и единого описания этих эффектов удобно воспользоваться следующим подходом.

Перепишем уравнение (4.7) с учетом вращающего момента, действующего со стороны низкочастотного электрического поля (1.2)

$$\frac{d\psi_m}{d\tau} = -\psi_m + \delta_e (A(\psi_m) + B(\psi_m) \sin^2 \varphi) + \delta_G C(\psi_m), \quad (4.13)$$

где  $A(\psi_m) = J_1(2\psi_m) + \frac{m}{2} J_1(2\psi_m) - \frac{m}{4} J_1(4\psi_m)$  ,  $B(\psi_m) = \frac{m}{2} J_1(2\psi_m) + \frac{m}{4} J_1(4\psi_m)$  и  $C(\psi_m) = J_1(2\psi_m)$ .

Уравнение (4.13) аналогично уравнению, описывающему динамику параметра порядка в теории Ландау [114,115]

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = -\nu \frac{\partial F}{\partial \xi} \quad (4.14)$$

где  $\nu$  – коэффициент, определяющий скорость релаксации,  $F$  – свободная энергия,  $\xi$  – параметр порядка. Формальная аналогия (4.13) и уравнения теории Ландау (4.14) позволяет использовать результаты этой теории для определения условий и рода ориентационного перехода. В нашем случае параметром порядка является угол поворота директора  $\psi_m$ .

Для этого введем эффективную величину свободной энергии  $F_{eff}$  таким образом, чтобы ее производная с противоположенным знаком равнялась правой части уравнения (4.13). При этом функция  $F_{eff}$  не является термодинамическим потенциалом. Представим  $F_{eff}$  в виде разложения по  $\psi_m$

$$F_{eff} = \frac{1}{2}a\psi_m^2 + \frac{1}{4}b\psi_m^4 + \frac{1}{6}c\psi_m^6 \quad (4.15)$$

где

$$a = 1 - \delta_e(1 + m\sin^2\varphi) - \delta_G, \quad (4.16)$$

$$b = \frac{1}{2}\delta_e(1 - \frac{3}{2}m) + \frac{1}{2}\delta_G + \frac{5}{4}\delta_em\sin^2\varphi, \quad (4.17)$$

$$c = -\frac{1}{12}(\delta_e + \delta_G) + \frac{1}{8}\delta_em(5 - \frac{17}{3}\sin^2\varphi). \quad (4.18)$$

Коэффициенты разложения функции  $F_{eff}$  определяют наличие и род фазового перехода. При  $b > 0$  этот переход является переходом второго рода. Порог переориентации находится из условия  $a = 0$  и совпадает с (4.8) при  $\delta_G = 0$ . При  $b < 0$  имеет место ориентационный переход первого рода, сопровождающийся областью бистабильности. Переориентация в деформированное состояние будет также определяться равенством  $a = 0$ , а положение обратного перехода будет соответствовать точке перегиба функции  $F_{eff}$ , что соответствует условию

$$4ac = b^2. \quad (4.19)$$



Для сравнения порогов переориентации, полученных с использованием разложения  $F_{eff}$  и получаемых непосредственно из уравнения баланса моментов, рассмотрим графики уравнений (4.8), (4.9) и (4.19) в координатах  $(\delta_e, m)$  при  $\delta_G, \varphi = 0$  (рис. 4.3). Линия АВ соответствует пороговому значению перехода в возбужденное состояние. Линии АС и АД, построенные согласно (4.9) и (4.19), – обратному переходу; их различие связано с тем, что выражение (4.19) справедливо только при малых углах  $\psi_m$ . Отметим, что величина порога перехода в деформированное состояние не зависит от параметра  $m$ .

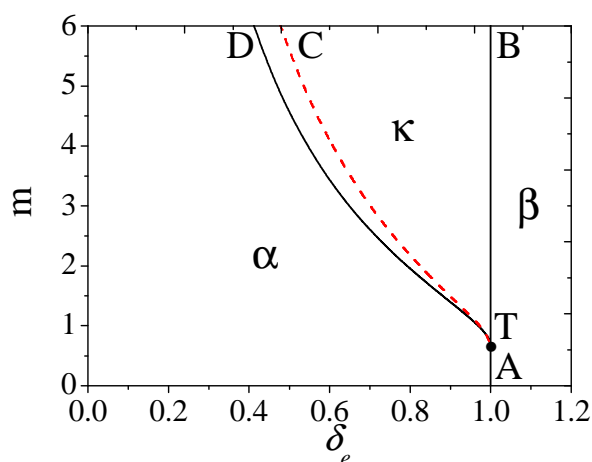


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма ориентационных переходов в координатах  $(\delta_e, m)$  при  $\delta_G = 0, \varphi = 0$ .  $\delta_e$  – безразмерная интенсивность необыкновенной волны;  $m$  – параметр, характеризующий степень положительной обратной связи между углом поворота директора  $\psi_m$  и величиной оптического вращающего момента. Кривая АВ соответствует значениям пороговой мощности перехода в деформированное состояние; кривые АС и АД – порогу обратного перехода, вычисленному по формулам (10) и (13), соответственно; Т – трикритическая точка. В области  $\alpha$  существует только недеформированное состояние директора, в области  $\beta$  могут существовать деформированное и недеформированное состояния; в области  $\kappa$  – только деформированное состояние поля директора.

Из рис. 4.3 также видно, что увеличение параметра  $m$  приводит к появлению ориентационного перехода первого рода и области бистабильности (в зависимости от предыстории директор может находиться как в деформированном так и в недеформированном состояниях). Так, в отсутствие низкочастотного поля

при  $m > 0.8$  ориентационный переход второго рода сменяется переходом первого рода.

На рис. 4.4 представлена фазовая диаграмма ориентационных переходов в координатах  $(\delta_G; \delta_e)$  при  $\varphi = 0^\circ$ . Координаты трикритической точки, в которой происходит смена рода перехода, на этой диаграмме равны

$$\delta_{e,T} = \frac{2}{3m}, \quad \delta_{G,T} = 1 - \frac{2}{3m}. \quad (4.20)$$

При  $\delta_G < \delta_{G,T}$  светоиндуцированный переход является переходом первого рода (линия AA' на рис. 4.6). При  $\delta_G > \delta_{G,T}$  происходит переход второго рода (линия BB).

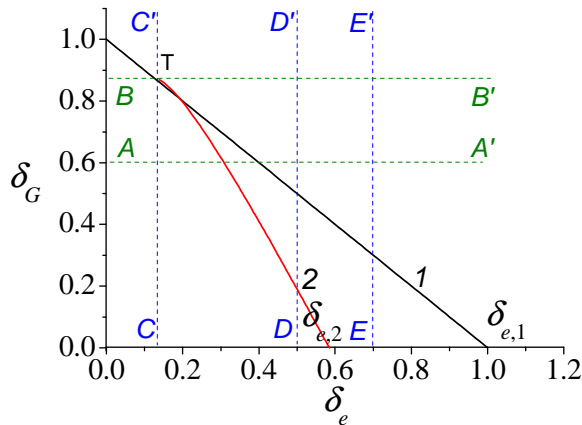


Рис. 4.4. Фазовая диаграмма ориентационных переходов в координатах  $(\delta_e, \delta_G)$ . Кривая 1 соответствует пороговой мощности перехода из однородного в деформированное состояние, кривая 2 – обратному переходу при  $m = 4.35$ . Т – трикритическая точка.

Фазовая диаграмма  $(\delta_G; \delta_e)$  иллюстрирует также переходы, происходящие при изменении низкочастотного поля в присутствии светового облучения (вертикальные линии CC', DD', EE') (рис. 4.4). Как видно из диаграммы, по мере увеличения интенсивности светового поля должны последовательно наблюдаться переход второго рода (CC',  $\delta_e < \delta_{e,T}$ ), переход первого рода (DD',  $\delta_{e,T} < \delta_e < \delta_{e,2}$ ), а также необратимый переход первого рода (EE',  $\delta_{e,1} < \delta_e < \delta_{e,2}$ ). В последнем случае при увеличении низкочастотного поля в точке пересечения линий EE' и 1 происходит скачкообразный переход поля директора из однородного в

деформированное состояние; обратный переход в однородное состояние не происходит даже при уменьшении  $\delta_G$  до нуля (деформация при этом поддерживается световым полем).

Описанные режимы переориентации НЖК с добавкой дендримера G2 под действием низкочастотного и электрического полей экспериментально наблюдались в [78,104].

Координаты трикритической точки при ориентационных переходах в световом поле произвольной поляризации в отсутствие низкочастотного поля ( $\delta_G = 0$ ) определяются соотношением

$$\delta_{e,T} = \frac{5}{3(m+1)}, \quad \varphi_T = \arcsin \sqrt{\frac{3m-2}{5m}}. \quad (4.21)$$

При возрастании угла  $\varphi$  до значения  $\varphi_T$  переход первого рода, происходящий при изменении интенсивности света  $\delta_e$ , сменяется переходом второго рода. Это связано с ослаблением обратной связи между поворотом директора  $\psi$  и оптическим моментом  $\Gamma_{opt}$  при возрастании  $\varphi$ , что непосредственно следует из (4.4). При  $\delta_e = \delta_{e,T}$  происходит смена рода перехода, происходящего при изменении  $\varphi$ .

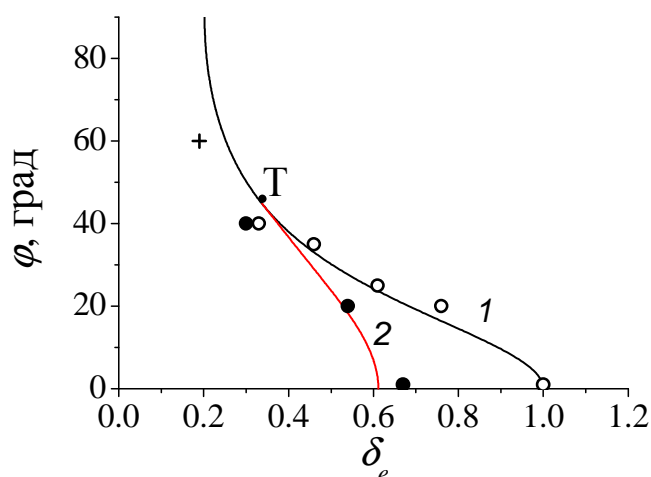


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма ориентационных переходов в координатах  $(\delta_e, \varphi)$  при  $m = 3.95$ . Линии (1) и (2) соответствуют прямому и обратному переходам. Т – трикритическая точка. Экспериментальные точки для прямого ( $\circ$ ) и обратного

(•) переходов (в случае переходов первого рода), а также для перехода второго рода (+) [26].

На рис. 4.5 представлена фазовая диаграмма светоиндуцированных переходов в координатах  $(\delta_e, \varphi)$ , построенная для  $m = 3.95$ , а также экспериментальные точки для порогов переходов первого и второго рода. Величина  $m$  определялась путем усреднения значений, рассчитанных по экспериментальным точкам прямых переходов при разных значениях  $\varphi \neq 0$  и ширине области бистабильности при  $\varphi = 0$ . Из рис. 4.5 следует соответствие теории и эксперимента.

## **4.2. Скачкообразное переключение ориентации в световом и низкочастотном полях, обусловленное преднаклоном директора НЖК**

### *4.2.1. Ориентация директора в световом и низкочастотном полях*

Обратимые переходы первого рода под действием наклонно падающего светового пучка и приложенного к подложкам низкочастотного электрического поля наблюдались ранее в [45] для НЖК, обладающего знакопеременной нелинейностью. Скачкообразная переориентация директора НЖК достигается суммарным действием низкочастотного и светового полей. Обратимая переориентация объяснялась авторами ограниченностью светового пучка, обуславливавшего поперечные упругие силы, необходимые для переориентации директора в недеформированное состояние.

В данном разделе будет показано, что обратимый переход первого рода можно получить не только с использованием ограниченности светового пучка, но и благодаря преднаклону директора НЖК на подложках.

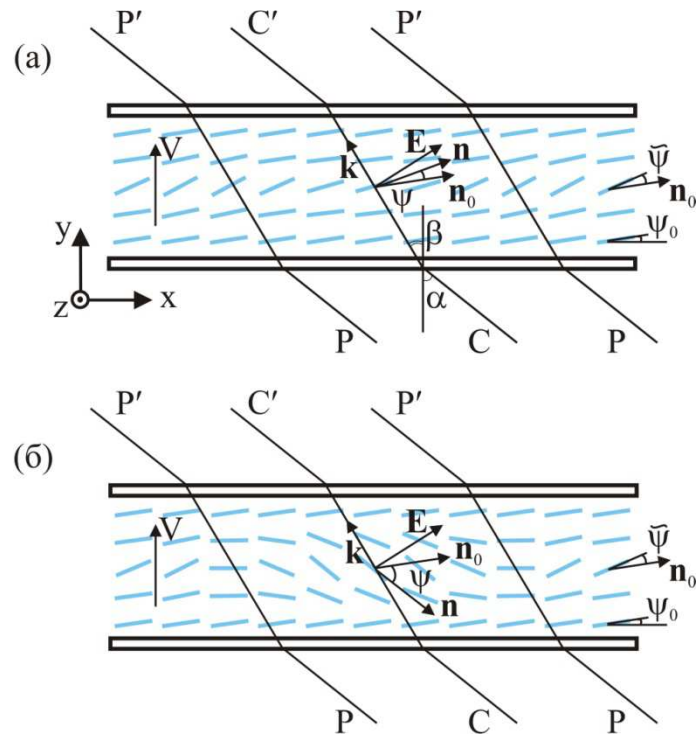


Рис. 4.6. Геометрия светоиндуцированной переориентации директора в присутствии низкочастотного электрического поля  $\mathbf{V}$ . Два устойчивых положения директора: (а) директор  $\mathbf{n}$  повернут против часовой стрелки на положительный угол  $\psi$  на оси светового пучка (линия  $CC'$ ) и – на угол  $\tilde{\psi}$  на периферии (линии  $PP'$ ); (б) директор  $\mathbf{n}$  повернут по часовой стрелке на отрицательный угол  $\psi$ . Черточки указывают локальное положение директора;  $\mathbf{n}_0$  – недеформированный директор;  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{E}$  – волновой вектор и электрическое поле световой волны;  $\psi_0$  - угол преднаклона;  $\alpha$  и  $\beta$  - углы падения и преломления.

Поясним возможность такой переориентации при наклонном падении светового пучка на НЖК, обладающего отрицательной оптической нелинейностью, в присутствии низкочастотного электрического поля (рис. 4.6). До облучения электрическое низкочастотное поле  $\mathbf{V}$  поворачивает директор  $\mathbf{n}$  против часовой стрелки на положительный угол  $\tilde{\psi}$ , меньший угла преломления  $\beta$ . Под действием света директор на оси пучка (линия  $CC'$ ) поворачивается по часовой стрелке (рис. 4.6 (а)) и, при достаточно большой мощности, угол  $\psi$  становится отрицательным (рис. 4.6 (б)). Положение  $\psi = 0$  может быть неустойчивым, так как упругие силы равны нулю (в приближении плоской волны) и момент, индуцированный низкочастотным полем,  $\Gamma_{\text{elect}} \sim \sin 2\psi_0$  не может быть скомпенсирован большим световым моментом  $\Gamma_{\text{opt}} \sim \sin 2(\beta - \psi_0)$ . Таким образом,

переориентация в область  $\psi < 0$  происходит скачкообразно. При последующем уменьшении светового пучка директор поворачивается в исходное состояние  $\psi = \tilde{\psi}$ . В допороговом режиме переориентация в исходное положение происходит из-за отсутствия устойчивого положения директора в области отрицательных  $\psi$ . Дополнительным фактором, способствующим обратной переориентации директора являются упругие силы, возникающие за счет поперечной неоднородности поля директора: молекулы НЖК на периферии светового пучка (линии  $PP'$ ) стремятся повернуть центральные молекулы на угол  $\tilde{\psi}$ .

#### 4.2.2. Эксперимент по наблюдению «геометрических» переходов

Для исследования ориентационных переходов был выбран НЖК, легированный добавкой P97 (рис. 2.2) с массовой долей 0.5%. Угол преднаклона для данного образца составлял  $\psi_0 = 6^\circ$ . Световой пучок необыкновенной поляризации проходил через линзу и падал на ячейку НЖК, смещенную на 3 см от фокуса вдоль пучка, под углом  $\alpha = 60^\circ$  (угол преломления  $\beta = 34^\circ$ ) (рис. 2.3). К подложкам НЖК прикладывалось низкочастотное ( $\nu = 3$  кГц) электрическое поле.

Зависимости числа абберационных колец  $N$  и модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности светового пучка при различных напряжениях представлены на рис. 4.7. При  $U = 0.8$  В наблюдается непрерывная зависимость  $N(P)$  (кривая 1). При  $U = 0.9$  В ориентационный переход происходит скачкообразно и сопровождается гистерезисом поля директора с областью бистабильности  $P_2 < P < P_1$  (кривая 2). Аналогичный режим переориентации, но с более широкой областью бистабильности, наблюдался при  $U = 1.0$  В (кривая 3). Дальнейшее увеличение напряжения приводило к исчезновению скачкообразного перехода (кривая 4).

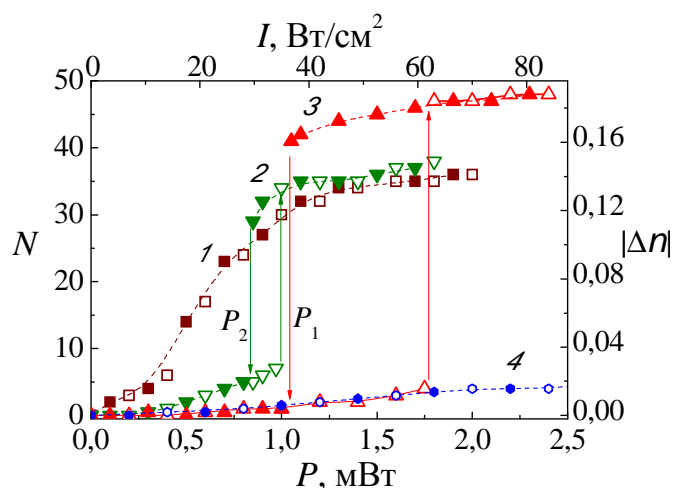


Рис. 4.7. Зависимость числа колец самодефокусировки  $N$  и модуля светоиндуцированного показателя преломления  $|\Delta n|$  от мощности  $P$  (и интенсивности  $I$ ) светового пучка ( $\lambda = 473$  нм), наклонно ( $\alpha = 60^\circ$ ) падающего на планарный НЖК ЖКМ-1277 + 0.5% Р97 при различных значениях приложенного напряжения: (1) 0.8 В, (2) 0.9 В, (3) 1.0 В, (4) 1.3 В (незаштрихованные символы соответствуют увеличению мощности, заштрихованные – уменьшению мощности).

#### 4.2.2. Расчет «геометрических» переходов

Запишем уравнение баланса вращающих моментов (1.2)-(1.4), (1.9) в случае наклонного падения света необыкновенной поляризации и в приближении  $m = 0$  в выражении для фактора усиления (1.11)

$$\gamma_1 \frac{\partial \psi}{\partial t} = K \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{\Delta \epsilon_G |U|^2}{8\pi L^2} \sin 2(\psi - \psi_0) - \frac{\Delta \epsilon^{(0)} |A|^2}{16\pi} \sin 2(\beta - \psi_0 + \psi) \quad (4.22)$$

Для учета поперечной неоднородности светового пучка заменим поперечную часть лапласиана  $\partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2$  выражением  $(\tilde{\psi} - \psi) / b^2$ , где  $b$  - параметр, равный по порядку величины радиусу пучка. Используя синусоидальную аппроксимацию поля директора по толщине НЖК, получим

$$\frac{d\psi_m}{d\tau} = -\psi_m - g(\psi_m - \tilde{\psi}_m) + \delta A(\psi_m) + \delta_G B(\psi_m), \quad (4.23)$$

где  $g = L^2 / \pi^2 b^2$  - параметр, определяющий влияние ограниченности светового пучка,  $A(\psi_m) = J_1(2\psi_m) \cos(2\beta - 2\psi_0) - E_1(2\psi_m) \sin(2\beta - 2\psi_0)$ ,  $B(\psi_m) = J_1(2\psi_m) \cos(2\psi_0) + E_1(2\psi_m) \sin(2\psi_0)$ ,  $E_1$  - функция Вебера первого порядка. Уравнение для угла поворота директора на периферии  $\tilde{\psi}$  может быть получено из (4.23) при условии  $\delta = 0$  и  $g = 0$ .

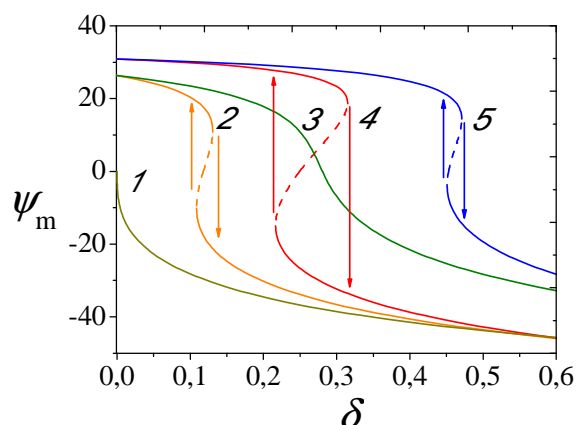


Рис. 4.8. Теоретические зависимости угла поворота директора  $\psi_m$  от безразмерной интенсивности светового пучка  $\delta$  при  $\delta_G = 1$  и различных значениях угла преднаклона  $\psi_0$  и параметра  $g$ : (1)  $\psi_0 = 0^\circ$ ,  $g = 0$ , (2)  $\psi_0 = 3^\circ$ ,  $g = 0$ , (3)  $\psi_0 = 3^\circ$ ,  $g = 0.2$ , (4)  $\psi_0 = 6^\circ$ ,  $g = 0$ , (5)  $\psi_0 = 6^\circ$ ,  $g = 0.2$ .

Зависимости угла поворота директора  $\psi_m$  от параметра  $\delta$  при различных значениях  $\psi_0$  и  $g$  представлены на рис. 4.8. Если угол  $\psi_0 = 0^\circ$ , переориентация директора происходит непрерывно при допороговом и пороговом напряжении (кривая 1). Ненулевой преднаклон приводит к появлению перехода первого рода, сопровождающегося гистерезисом поля директора (кривые 2,4). Область бистабильности увеличивается при увеличении  $\psi_0$ . Пространственная ограниченность подавляет переход первого рода (кривая 3) и уменьшает область бистабильности (кривая 5). Однако при напряжении выше порогового ( $\delta_G > 1$ ) гистерезис поля директора может быть получен за счет ограниченности светового пучка, если  $\psi_0 < 3^\circ$  (соответствующие ориентационные переходы подробно исследованы в [45]).



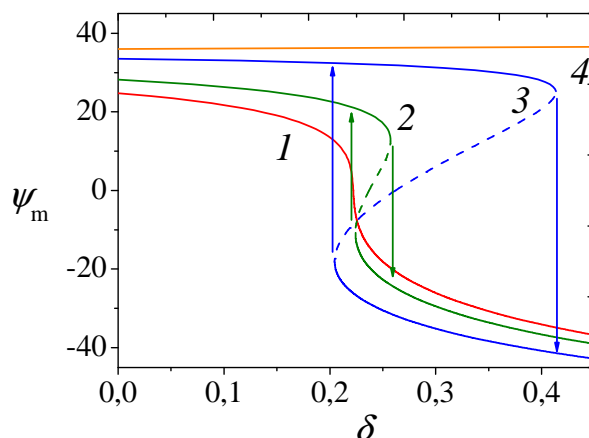


Рис. 4.9. Теоретические зависимости угла поворота директора  $\psi_m$  от безразмерной интенсивности светового пучка  $\delta$  при  $\psi_0 = 6^\circ$  и  $g = 0$  и различных значениях  $\delta_G = (1) 0.89, (2) 0.95, (3) 1.05, (4) 1.1$ .

Зависимости угла поворота директора  $\psi_m$  от безразмерной интенсивности светового пучка  $\delta$  при  $\psi_0 = 6^\circ$  и различных значениях  $\delta_G$  и  $g = 0$  представлены на рис. 4.9. В плосковолновом приближении диапазон  $0.89 < \delta_G < 1.09$ , в котором существует область бистабильности, приблизительно соответствует экспериментальному. Видно, что приведенная теоретическая модель адекватно описывает эксперимент: появление перехода первого рода при увеличении  $\delta_G$  (кривая 2), дальнейшее увеличение области бистабильности (кривая 3) и подавление скачкообразного перехода (кривая 4). Последний режим переориентации обусловлен тем, что директор изначально, под действием низкочастотного поля, повернут на угол  $\tilde{\psi} > \beta$ , при котором световое поле вращает директор против часовой стрелки.

Таким образом, было показано, что переход первого рода в рассматриваемом случае обусловлен преднаклоном директора на подложках жидкокристаллической ячейки. Ограниченность светового пучка при этом приводит к подавлению скачкообразной переориентации директора НЖК, что отличает этот эффект от переходов первого рода, описанных в [45].

#### 4.4. Светоиндуцированная модуляция пропускания твист-ячейки

В данном разделе представлены результаты эксперимента по светоиндуцированной модуляции пропускания твист-ячейки.

В качестве НЖК использовалась матрица ЖКМ-1277 с добавкой 0,5 % P97 (рис. 2.2). Выбор данной жидкокристаллической системы обусловлен тем, что она обладает большой отрицательной нелинейностью – под действием света директор поворачивается от светового поля, как в классической схеме модуляции низкочастотным полем.

Смесь заполнялась в твист-ячейку толщиной  $L = 30$  мкм. Внутренняя поверхность подложек ячейки содержала токопроводящий слой ИТО. Эксперимент производился следующим образом (рис. 4.10). К подложкам НЖК от генератора (8) прикладывалось низкочастотное ( $\nu = 3$  кГц) электрическое поле. Световой пучок от твердотельного лазера (1) с  $\lambda = 473$  нм проходил через нейтральный фильтр (2), двойной ромб Френеля (3) и фокусировался линзой (4) на образце. Радиус перетяжки составлял  $w_0 = 42$  мкм. Направление поляризации совпадало с направлением ориентации директора на передней подложке. В качестве детектора (7) использовался измеритель мощности Sanwa Electric LP1. Регистрировать мощность выделяемых с помощью поляризатора (6) компонент светового поля с поляризацией параллельной и перпендикулярной направлению начальной поляризации.

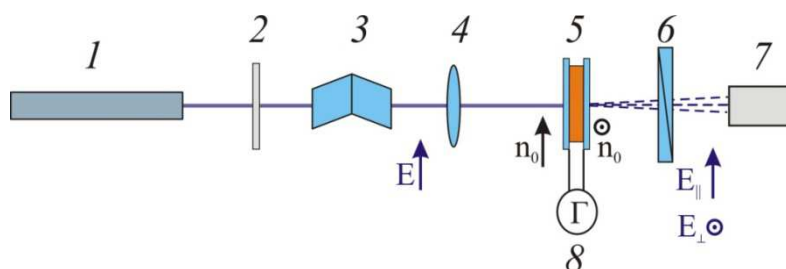


Рис. 4.10. Схема экспериментальной установки: 1 – твердотельный лазер, 2 – нейтральный фильтр, 3 – двойной ромб Френеля, 4 – линза, 5 – НЖК, 6 – поляризатор, 6 – экран, 7 – детектор;  $\alpha$  – угол падения светового пучка на образец.  $E$ ,  $E_{\parallel}$ ,  $E_{\perp}$  – поле падающей световой волны, ортогональные компоненты светового поля после анализатора;  $n_0$  – положение директора вблизи подложек ячейки.

Измерялись зависимости стационарного значения коэффициента пропускания образца  $K = P_{\parallel}/(P_{\parallel}+P_{\perp})$  ( $P_{\parallel}$  и  $P_{\perp}$  - мощности светового пучка после анализатора при его перпендикулярном и параллельном расположении относительно направления поляризации падающего света) от мощности падающего светового пучка и приложенного низкочастотного электрического поля.

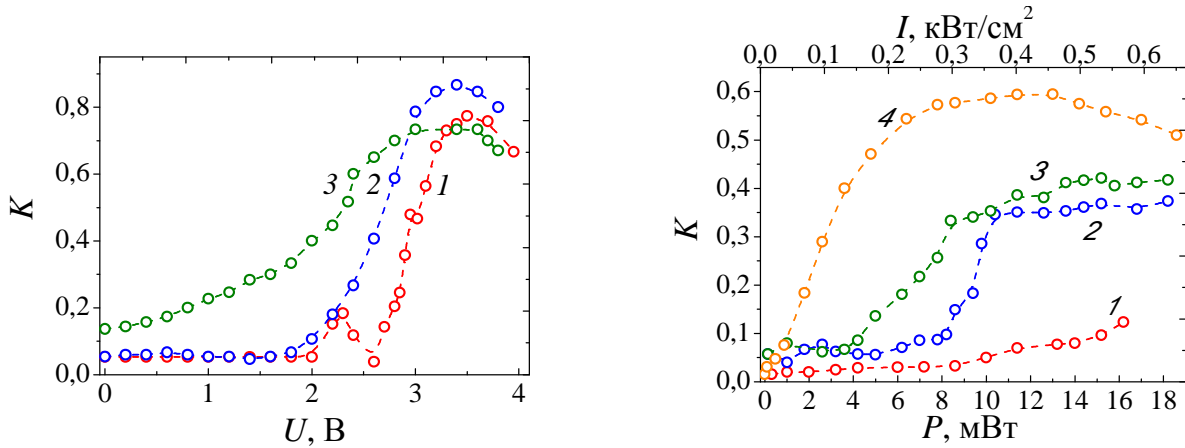


Рис. 4.11. Зависимости стационарного значения коэффициента пропускания  $K$  нематической твист-ячейки ЖКМ-1277 + 0.5% Р97 (а) от приложенного напряжения  $U$  при различных значениях мощности светового пучка  $P$ : (1) 8 мкВт, (2) 6 мВт, (3) 12 мВт; (б) от мощности светового пучка  $P$  (и интенсивности  $I$ ) при различных значениях приложенного напряжения  $U$ : (1) 0.0, (2) 1.5, (3) 2.0, (4) 2.6 В.

На рис. 4.11а приведены зависимости коэффициента пропускания твист-ячейки от приложенного напряжения  $U$  при различных значениях мощности света. При достаточно малой мощности света, не достаточной для переориентации директора, и увеличении напряжения  $U$  наблюдается пороговое увеличение (кривая 1). Увеличение мощности светового пучка способствует переориентации директора и изменению пропускания (кривые 2 и 3). При увеличении мощности светового пучка происходит изменение коэффициента пропускания на величину  $K \sim 10\%$  (рис. 4.11б, кривая 1). Добавление напряжения  $U$  приводит к более существенному изменению  $K$  (кривые 2-4).

Время переключения пропускания твист-ячейки составляет  $\sim 10$  с. Это время, по-видимому, можно уменьшить при оптимизации толщины

жидкокристаллической ячейки и концентрации красителя и увеличении интенсивности света.

Полученные данные свидетельствуют о светоиндуцированной модуляции пропускания твист-ячейки, обусловленной поворотом директора от светового поля и уменьшением показателя преломления необыкновенной волны.

#### **4.5. Нелинейный фильтр Цернике на основе НЖК и НЖКП**

В данной работе осуществлена визуализация фазового объекта в фазоконтрастной схеме с использованием фильтра Цернике, в качестве которого использовались НЖК и НЖКП с добавками азокрасителя.

В качестве НЖК использовалась ЖКМ-1277 с добавкой красителя КД-1 (0.05% по весу) (рис. 3.1). НЖК имел гомеотропную ориентацию, толщина жидкокристаллического слоя составляла 100 мкм. Поглощение обыкновенной волны в образце равно  $\alpha_o = 27 \text{ см}^{-1}$ .

НЖК с добавкой КД-1 позволяет изменять знак самовоздействия при варьировании угла  $\Psi$  между световым полем и директором НЖК [70]. В зависимости от угла  $\Psi$  директор НЖК может поворачиваться либо к световому полю, либо перпендикулярно ему. В первом случае ( $0^\circ < \Psi < 71^\circ$ ) поворот директора приводит к увеличению показателя преломления необыкновенной волны, во втором случае ( $71^\circ < \Psi < 90^\circ$ ) - к его уменьшению.

В качестве НЖКП использовался полиакрилат РАА, легированный красителем КД-1 (0.05% по весу) (рис. 3.1). НЖКП был ориентирован планарно, толщина слоя составляла 50 мкм. Поглощение необыкновенной и обыкновенной волн ориентированного образца соответственно составило:  $\alpha_e = 199 \text{ см}^{-1}$  и  $\alpha_o = 34 \text{ см}^{-1}$ . Нематическая фаза полиакрилата сохраняется при  $T < 123^\circ\text{C}$ , при  $26^\circ\text{C}$  происходит стеклование. Образец поддерживался при температуре  $110^\circ\text{C}$ .

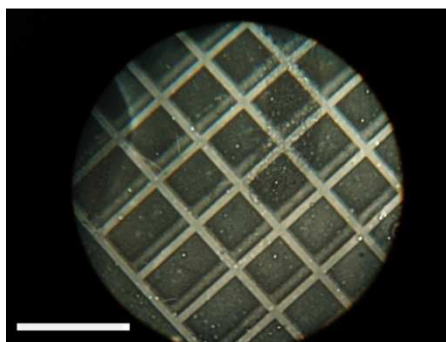


Рис. 4.12. Фотография фазового объекта в скрещенных поляризаторах при сильном пересвете, длина светлой полосы - 1 мм.

Для изготовления фазового объекта использовался фотохромный азобензолсодержащий полимер – натриевую соль поли[1-[4-(3-карбоксит-4-гидроксифенилазо) бензенсульфонамидо]-1,2-этандиила (Aldrich) толщиной 3-4 нм, которая наносилась на стеклянную подложку методом центрифугирования. Полимер представлял сшитый жидкокристаллический полимер, оптическая ось которого в области сетки была ортогональна оптической оси в квадратных областях вне сетки (рис. 4.12). Оптическая анизотропия такого полимера составляла  $\Delta n \sim 0.1$ .

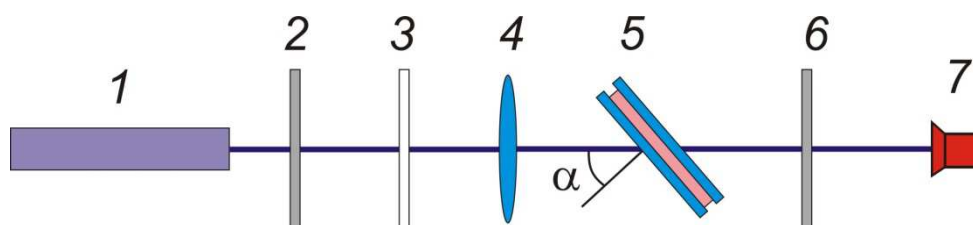


Рис. 4.13. Схема экспериментальной установки: 1 – твердотельный лазер ( $\lambda = 473$  нм), 2, 6 – нейтральные фильтры, 3 – фазовый объект, 4 – линза, 5 – жидкокристаллическая ячейка, 7 – ПЗС-камера.

Визуализация фазового объекта осуществлялась в однолинзовой фазоконтрастной схеме с нелинейным фильтром, размещенным в Фурье-плоскости объектива (рис. 4.13). Световой пучок ( $\lambda = 473$  нм) линейной (горизонтальной) поляризации от твердотельного лазера (1) проходил через фазовый объект (3) и фокусировался линзой (4) на жидкокристаллической ячейке (5) (диаметр перетяжки - 84 мкм). Фазовый объект устанавливался таким образом, чтобы световое поле было параллельно или перпендикулярно линиям сетки. Угол

падения света  $\alpha$  на НЖК составлял  $25^\circ$  либо  $55^\circ$ . В случае использования НЖКП свет падал под малым углом,  $\alpha \sim 3^\circ$ . Направление светового поля и недеформированный директор лежали в плоскости падения. В этой же плоскости происходила переориентация директора. Для регулировки мощности светового пучка использовались нейтральные фильтры (2, 6). Изображение объекта регистрировалось при помощи ПЗС-матрицы (7).

При освещении НЖК пробным световым пучком, не приводящим к переориентации директора НЖК, контраст изображения практически отсутствовал (рис. 1.14а). При мощности светового пучка 1 мВт и угле падения на н.ж.к.  $\alpha = 55^\circ$  ( $\Psi = 57^\circ$ ) проявлялась положительная ориентационная нелинейность. Нулевая пространственная гармоника в Фурье-плоскости приобретала положительный фазовый сдвиг, и происходила визуализация объекта: линии сетки становились ярче, а области между ними – темнее (рис. 4.14б). При угле падения  $\alpha = 25^\circ$  ( $\Psi = 74^\circ$ ) и мощности светового пучка 3 мВт за счет смены знака нелинейности с положительного на отрицательный происходила инверсия контраста изображения – более светлыми становились области между линиями сетки (рис. 4.14в). Таким образом, при варьировании мощности и угла падения светового пучка на жидкокристаллический фильтр можно изменять контраст изображения.

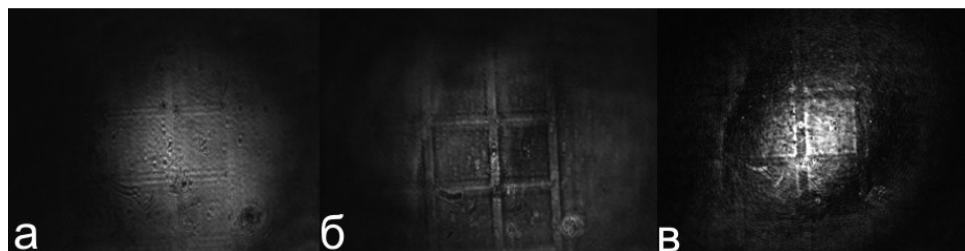


Рис. 4.14. Изображения фазового объекта: (а) при пробной мощности светового пучка, (б) при мощности 1 мВт и угле падения на НЖК  $\alpha = 55^\circ$ , (в) при мощности 3 мВт и угле падения на НЖК  $\alpha = 25^\circ$ .

При нормальном падении светового пучка мощностью 60 мкВт на образец за время  $t = 2$  мин происходила визуализация фазового объекта. Далее начиналось

формирование абберационных колец в поперечном сечении светового пучка, что указывало на нелинейный набег фазы  $\gg \pi$ . При этом интенсивность на оси пучка существенно уменьшалась. Формирование фазового изображения также происходило при значительно меньшей мощности, 10 мкВт, однако для этого требовалось существенно большее время,  $t \sim 30$  мин.

Таким образом, жидкокристаллические системы представляют интерес для визуализации фазовых объектов при необходимости использования света небольшой интенсивности ( $\sim 100$  мВт/см<sup>2</sup>).

#### 4.6. Выводы к Главе 4

В Главе 4 рассмотрен ряд нелинейно-оптических эффектов с использованием НЖК и НЖКП, легированных красителями.

Изучено влияние поляризации на светоиндуцированные ориентационные переходы НЖК с высокомолекулярной азобензольной добавкой. Показано, что добавление обыкновенной волны приводит к понижению порога перехода, уменьшению области бистабильности и подавлению перехода первого рода. При постоянной мощности света и повороте плоскости поляризации происходит необратимый ориентационный переход первого рода. Эти эффекты связаны с изменением равновесных концентраций изомеров в световом поле при изменении направления его поляризации.

Построена модель наблюдаемых ориентационных переходов первого и второго рода при изменении поляризации света и ориентационных переходов при приложении низкочастотного электрического поля, использующая разложение вращающих моментов по углу поворота директора НЖК. Получены фазовые диаграммы ориентационных переходов в НЖК.

Под действием низкочастотного и наклонно падающего светового полей обнаружен и исследован обратимый ориентационный переход первого рода, обусловленный геометрией взаимодействия этих полей с директором НЖК. Построена теоретическая модель, качественно согласующаяся с экспериментом.

Показано, что необходимым условием существования перехода первого рода является преднаклон директора на подложках НЖК, в то время как ограниченность светового пучка приводит к подавлению скачкообразной переориентации.

Изучено совместное влияние света и низкочастотного поля на нематическую твист-ячейку с добавкой красителя. Действие света способствует повороту директора НЖК и модуляции пропускания низкочастотным полем. При увеличении мощности светового пучка происходит нарушение режима Могена, обусловленное светоиндуцированной переориентацией директора НЖК. Приложенное низкочастотное напряжение существенно усиливает эффект.

Для визуализации фазового объекта применен метод Цернике с использованием жидкокристаллического фильтра, обладающего ориентационной оптической нелинейностью. Осуществлена перестройка контраста изображения при изменении угла падения светового пучка на ячейку НЖК. Показана возможность применения жидкокристаллического полимера для визуализации фазового объекта световым пучком малой ( $100 \text{ мВт/см}^2$ ) интенсивности.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована ориентационная оптическая нелинейность НЖК с добавками высокомолекулярных азобензольных соединений различной молекулярной массы и строения. Показано, что при увеличении молекулярной массы добавки (при одинаковой концентрации хромофоров в объеме НЖК) происходит монотонное увеличение фактора усиления оптического вращающего момента по отношению к нелегированному НЖК. Так, при увеличении молекулярной массы дендримера в 5 раз, величина вращающего момента возрастает в 10 раз.
2. Проведено исследование ориентационной нелинейности НЖК и конформационного состава хромофоров в световом поле для мономера и дендримера, использовавшихся в качестве индуцирующих ориентационную нелинейность добавок. Установлено, что эти добавки в нематической матрице обладают практически одинаковой фотоконформационной активностью. Для транс-изомеров фактор усиления оптического вращающего момента возрастает (по модулю) в 13 раз, для цис-изомеров – в 3 раза. Это возрастание может быть связано с увеличением времен вращательной диффузии хромофоров. Более существенное возрастание фактора усиления транс-изомера обуславливает переход от знакопеременной нелинейности к отрицательной.
3. Под действием света на однородно ориентированный планарный НЖКП возникает абберационное искажение светового пучка, обусловленное самофокусировкой. При мощности  $P = 60$  мВт ( $I \sim 1$  кВт/см<sup>2</sup>), светоиндуцированный показатель преломления составляет  $\Delta n = 0.02$  (коэффициент нелинейности  $n_2 \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/Вт). Изменение показателя преломления необыкновенной волны обусловлено поворотом директора к световому полю благодаря анизотропии диэлектрической проницаемости на световой частоте.

4. В НЖКП с добавкой азокрасителя (0.05% по массе) обнаружена и исследована оптическая нелинейность, обусловленная изменением межмолекулярных сил при возбуждении молекул красителя. Характерное значение коэффициента нелинейности на порядок превышает максимально достигнутое значение для низкомолекулярной композитной системы и составляет  $n_2 \sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вт}$ . При нормальном падении светового пучка на планарный НЖКП наблюдалась пороговая переориентация директора, аналогичная переходу Фредерикса в низкочастотных полях.
5. Экспериментально и теоретически исследовано влияние поляризации на светоиндуцированные ориентационные переходы в НЖК с примесью высокомолекулярного азосоединения. Установлено, что добавление световой волны обыкновенной поляризации приводит к уменьшению порогов переориентации (по отношению к необыкновенной волне), при этом ориентационный переход первого рода сменяется переходом второго рода. При фиксированной мощности светового пучка и изменении угла поворота плоскости поляризации наблюдались необратимые ориентационные переходы первого рода.
6. Для описания ориентационных переходов первого и второго рода в НЖК с добавками высокомолекулярных соединений развита модель, основанная на разложении вращающих моментов по углу поворота директора. Построены фазовые диаграммы ориентационных переходов, происходящих под действием света произвольной поляризации и приложенного к НЖК низкочастотного электрического поля. Предложенная модель описывает различные экспериментально наблюдаемые режимы переориентации директора НЖК.
7. Обнаружен и исследован ориентационный переход первого рода в НЖК, обладающим отрицательной оптической нелинейностью, под действием наклонно падающей световой волны в присутствии низкочастотного электрического поля. Показано, что этот эффект обусловлен преднаклоном директора вблизи подложек НЖК.

8. Реализована модуляция пропускания твист-ячейки в параллельных поляризаторах, обусловленная светоиндуцированной переориентацией директора. Приложение допорогового напряжения  $U$  приводит к существенному усилению эффекта: при интенсивности света  $0,4 \text{ кВт/см}^2$  коэффициент пропускания составляет  $\sim 10\%$  при  $U = 0 \text{ В}$  и  $\sim 60\%$  при  $U = 2.6 \text{ В}$ .
9. Получена визуализация фазового объекта методом Цернике при использовании в качестве фильтров НЖК и НЖКП, обладающих ориентационной оптической нелинейностью. При использовании НЖКП визуализация объекта наблюдается при мощности светового пучка  $\sim 100 \text{ мкВт}$ .

Все результаты исследовательской работы, представленной в диссертации, выполнены в Отделе оптики низкотемпературной плазмы ФИАН. Работа поддерживалась грантами РФФИ, Министерства образования и науки Российской Федерации и РФФИ.

В заключение я хотел бы принести искреннюю благодарность А.С. Золотко за научное руководство и неоценимую помощь и В.Н. Очкину за постоянное внимание, полезные советы и замечания.

Я благодарен М.И. Барнику, Е.Л. Бубису, А.Ю. Бобровскому, Н.И. Бойко, И.А. Будаговскому, М.П. Смаеву и В.П. Шibaеву за плодотворные обсуждения, помощь в экспериментальной работе и интерпретации полученных результатов.

Я также признателен сотрудникам Отдела оптики низкотемпературной плазмы ФИАН за поддержку и помощь в научной работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Клеман, О.Д. Лаврентович, *Основы физики частично упорядоченных сред* (М.: Физматлит, 2007).
2. P. G. de Gennes, "Soft matter," *Rev. Mod. Phys.* **64**, 645–648 (1992).
3. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977).
4. Л.М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов* (М.: Наука, 1978).
5. С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы* (М.: Мир, 1980).
6. Е.А. Кошина, *Оптика жидкокристаллических сред* (СПб.: НИУ ИТМО, 2012).
7. А.А. Васильев, Д.Касасент, И.Н. Компанец, А.В. Перфенов, *Пространственные модуляторы света* (М.: Радио и связь, 1987).
8. V. Shibaev and L. Lam, "Liquid crystalline and mesomorphic polymers," in *Partially Ordered Systems*, L. Lam and D. Langevin, eds., *Partially Ordered Systems* (New York: Springer New York, 1994).
9. A.M. Donald, A.H. Windle, and S. Hanna, *Liquid Crystalline Polymers* (Cambridge: Cambridge University Press, 2006).
10. V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, "Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties," *Prog. Polym. Sci.* **28**, 729–836 (2003).
11. Y. Zhao and T. Ikeda, *Smart Light-Responsive Materials. Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals* (New Jersey: Wiley, 2009).
12. M. Eich and J. Wendorff, "Laser-induced gratings and spectroscopy in monodomains of liquid-crystalline polymers," *J. Opt. Soc. Am. B-Optical Phys.* **7**, 1428–1436 (1990).
13. K. Anderle, R. Birenheide, M.J.A. Werner, and J.H. Wendorff, "Molecular addressing - studies on light-induced reorientation in liquid-crystalline side-chain polymers," *Liq. Cryst.* **9**, 691–699 (1991).
14. A.S. Matharu, S. Jeeva, and P. S. Ramanujam, "Liquid crystals for holographic optical data storage," *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1868–1880 (2007).
15. В.П. Шибаев, "Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее," *Высокомолекулярные соединения* **51**, 1863–1929 (2009).
16. J. Stumpe, O. Sakhno, Y. Gritsai, R. Rosenhauer, T. Fischer, M. Rutloh, F. Schaal, S. Weidenfeld, M. Jetter, P. Michler, C. Pruss, and W. Osten, "Active and passive LC based polarization elements," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **594**, 140–149 (2014).
17. H. Ringsdorf and R. Zentel, "Liquid crystalline side chain polymers and their behaviour in the electric field," *Die Makromol. Chemie* **183**, 1245–1256 (1982).
18. H. Ringsdorf and H.-W. Schmidt, "Electro-optical effects of azo dye containing

- liquid crystalline copolymers," *Die Makromol. Chemie* **185**, 1327–1334 (1984).
19. С.В. Беляев, Т.И. Зверкова, Ю.П. Панарин, С.Г. Костромин, В.П. Шibaев, "Эффект "гость-хозяин" в жидкокристаллических сополимере," *Высокомолекулярные соединения, серия Б* **28**, 789–293 (1986).
  20. M.A. Czarnecki, S. Okretic, and H.W. Siesler, "Reorientation of nematic liquid-crystals and liquid-crystalline polymers in an electric field studied by FT-IR time-resolved spectroscopy and 2D-correlation analysis," *J. Phys. Chem. B* **101**, 374–380 (1997).
  21. М.А. Рогунова, Л.Б. Строганов, Р.В. Тальрозе, В.П. Шibaев, Н.А. Платэ, "Динамика переориентации гребнеобразного нематического полимера в магнитном поле," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **34**, 46–53 (1992).
  22. Е.Б. Барматов, Л.Б. Строганов, Р.В. Тальрозе, В.П. Шibaев, Н.А. Платэ, "Динамика поворота директор в гребнеобразном жидкокристаллическом полимере, исследованная методом спектроскопии ПМР," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **35**, 162–167 (1993).
  23. Л.Н. Андреева, А.П. Филлипов, Е.Б. Барматов, В.П. Шibaев, В.Н. Цветков, "Упругие деформации в магнитном поле нематической фазы гребнеобразного полимера," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **39**, 270–274 (1997).
  24. P. Holstein, M. Bender, M. Winkler, and D. Geschke, "Reorientation of a liquid crystalline side-chain polymer in electric and magnetic fields investigated by solid-state H-1-NMR," *Polym. Adv. Technol.* **9**, 659–664 (1998).
  25. А.П. Филлипов, Л.Н. Андреева, Е.В. Беляева, Е.Б. Барматов, В.П. Шibaев, "Синтез жидкокристаллических гребнеобразных полимеров и исследование ориентационных упругих деформаций в их нематической фазе," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **42**, 391–398 (2000).
  26. Е.В. Кунцевич, В. В.Андропов, А.П. Филлипов, Е.Б. Барматов, В.П. Шibaев, "Магнитооптические свойства нематических гребнеобразных сополимеров, содержащих фрагменты малеиновой кислоты," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **47**, 49–57 (2005).
  27. С.М. Аракелян, Ю.С. Чилингарян, *Оптика жидких кристаллов* (М.: Наука, 1984).
  28. F. Simoni and O. Francescangeli, "Optical Properties of Polymer-dispersed Liquid Crystals," *Int. J. Polym. Mater.* **45**, 381–449 (2000).
  29. I.C. Khoo, "Nonlinear optics of liquid crystalline materials," *Phys. Reports-Review Sect. Phys. Lett.* **471**, 221–267 (2009).
  30. V. Volterra and E. Wiener-Avnear, "CW thermal lens effect in thin layer of nematic liquid crystal," *Opt. Commun.* **12**, 194–197 (1974).
  31. T. Ikeda, "Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic

- applications," *J. Mater. Chem.* **13**, 2037–2057 (2003).
32. G.K.L. Wong and Y.R. Shen, "Optical-field-induced ordering in the isotropic phase of a nematic liquid crystal," *Phys. Rev. Lett.* **30**, 895–897 (1973).
  33. G.K.L. Wong and Y.R. Shen, "Transient self-focusing in a nematic liquid crystal in the isotropic phase," *Phys. Rev. Lett.* **32**, 527–530 (1974).
  34. А.С. Золотько, В.Ф. Китаева, Н. Кроо, Н.Н. Соболев, Л. Чиллаг, "Влияние поля световой волны на нематическую фазу жидкого кристалла ОЦБФ," *Письма в ЖЭТФ* **32**, 170–174 (1980).
  35. Б.Я. Зельдович, Н.Ф. Пилипецкий, А.В. Сухов, Н.В. Табирян, "Гигантская оптическая нелинейность в мезофазе НЖК," *Письма в ЖЭТФ* **31**, 287–292 (1980).
  36. I.C. Khoo and S.L. Zhuang, "Non-Linear Optical Amplification in a Nematic Liquid-Crystal above the Frederiks Transition," *Appl. Phys. Lett.* **37**, 3–4 (1980).
  37. А.С. Золотько, В.Ф. Китаева, Н. Кроо, Н.Н. Соболев, Л. Чиллаг, "Переход Фредерикса в кристалле ММБА, вызванный полем световой волны," *Письма в ЖЭТФ* **34**, 263–367 (1981).
  38. S.D. Durbin, S.M. Arakelian, and Y.R. Shen, "Optical-field-induced birefringence and freedericksz transition in a nematic liquid-crystal," *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1411–1414 (1981).
  39. S.D. Durbin, S.M. Arakelian, and Y.R. Shen, "Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film," *Opt. Lett.* **6**, 411–413 (1981).
  40. А.С. Золотько, В.Ф. Китаева, В.А. Куюмчян, Н.Н. Соболев, А.П. Сухоруков, "Светоиндуцированный фазовый переход второго рода в пространственно-ограниченной области НЖК," *Письма в ЖЭТФ* **36**, 66–69 (1982).
  41. В.Ф. Китаева, А.С. Золотько, Н.Н. Соболев, "Самофокусировка лазерного излучения при переходе Фредерикса," *УФН* **138**, 324–327 (1982).
  42. H.L. Ong, "External field enhanced optical bistability in nematic liquid crystals," *Appl. Phys. Lett.* **46**, 822–824 (1985).
  43. A.J. Karn, S. M. Arakelian, Y.R. Shen, and H.L. Ong, "Observation of Magnetic-Field—Induced First-Order Optical Fréedericksz Transition in a Nematic Film," *Phys. Rev. Lett.* **57**, 448–451 (1986).
  44. J.J. Wu and S.-H. Chen, "Electric-controlled intrinsic optical bistability in nematic liquid crystals," *J. Appl. Phys.* **66**, 1065–1070 (1989).
  45. А.С. Золотько, М.П. Смаев, В.Ф. Китаева, М.И. Барник, "Обратимые ориентационные переходы первого рода, индуцированные в нематическом жидком кристалле пространственно ограниченным световым пучком и низкочастотным электрическим полем," *Квантовая электроника* **34**, 1151–1156 (2004).
  46. И. Шен, *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989).

47. А.М. Макушенко, Б.С. Непорент, О.В. Столбова, "Обратимый Ориентационный дихроизм и фотоизомеризация ароматических азосоединений," *Опт. и спектр.* **31**, 557–564 (1971).
48. А.М. Макушенко, Б.С. Непорент, О.В. Столбова, "Обратимый ориентационный фотодихроизм и фотоизомеризация сложных органических соединений в вязких растворах," *Опт. и спектр.* **31**, 742–748 (1971).
49. I. Janossy and E. Benkler, "Light-induced dichroism and birefringence in dye-doped glycerin," *Europhys. Lett.* **62**, 698–704 (2003).
50. D. Paparo, L. Marrucci, G. Abbate, E. Santamato, M. Kreuzer, P. Lehnert, and T. Vogeler, "Molecular-field-enhanced optical Kerr effect in absorbing liquids," *Phys. Rev. Lett.* **78**, 38–41 (1997).
51. L. Marrucci, D. Paparo, G. Abbate, E. Santamato, M. Kreuzer, P. Lehnert, and T. Vogeler, "Enhanced optical nonlinearity by photoinduced molecular orientation in absorbing liquids," *Phys. Rev. A* **58**, 4926–4936 (1998).
52. T. V. Truong, L. Xu, and Y.R. Shen, "Early Dynamics of Guest-Host Interaction in Dye-Doped Liquid Crystalline Materials," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 193902 (2003).
53. T. V. Truong, L. Xu, and Y. R. Shen, "Dynamics of the guest-host orientational interaction in dye-doped liquid-crystalline materials," *Phys. Rev. E* **72**, 051709 (2005).
54. T.V. Truong and Y.R. Shen, "Resonance-enhanced optical reorientation of molecules in liquids via intermolecular interaction," *Phys. Rev. Lett.* **99**, 187802 (2007).
55. T. Todorov, N. Tomova, and L. Nikolova, "High-sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy," *Opt. Commun.* **47**, 123–126 (1983).
56. L. Läsker, T. Fischer, J. Stumpe, S. Kostromin, S. Ivanov, V. Shibaev, and R. Ruhmann, "Photoinduced optical anisotropy in thin films of amorphous photochromic side chain polymers," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **246**, 347–350 (1994).
57. C. Wang, H. Fei, Y. Yang, Z. Wei, Y. Qiu, and Y. Chen, "Photoinduced anisotropy and polarization holography in azobenzene side-chain polymer," *Opt. Commun.* **159**, 58–62 (1999).
58. A. Bobrovsky, N. Boiko, V. Shibaev, and J. Stumpe, "Comparative study of photoorientation phenomena in photosensitive azobenzene-containing homopolymers and copolymers," *J. Photochem. Photobiol. a-Chemistry* **163**, 347–358 (2004).
59. I. Janossy, A.D. Lloyd, and B.S. Wherrett, "Anomalous Optical Fredericksz Transition in an Absorbing Liquid-Crystal," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 1–12 (1990).
60. I. Janossy, L. Csillag, and A.D. Lloyd, "Temperature-Dependence of the Optical Fredericksz Transition in Dyed Nematic Liquid-Crystals," *Phys. Rev. A* **44**, 8410–8413 (1991).



61. I. Janossy and A.D. Lloyd, "Low-Power Optical Reorientation in Dyed Nematics," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **203**, 77–84 (1991).
62. L. Marrucci, D. Paparo, P. Maddalena, E. Massera, E. Prudnikova, and E. Santamato, "Role of guest-host intermolecular forces in photoinduced reorientation of dyed liquid crystals," *J. Chem. Phys.* **107**, 9783-1793 (1997).
63. E. Santamato, G. Abbate, P. Maddalena, L. Marrucci, D. Paparo, and E. Massera, "Optical Reorientation in Dye-Doped Nematics," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **302**, 111–120 (1997).
64. L. Szabados, I. Janossy, and T. Kosa, "Laser-Induced Bulk Effects in Nematic Liquid Crystals Doped with Azo-Dyes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. a-Molecular Cryst. Liq. Cryst.* **320**, 239–248 (1998).
65. M. Kreuzer, F. Hanisch, R. Eidschink, D. Paparo, and L. Marrucci, "Large Deuterium Isotope Effect in the Optical Nonlinearity of Dye-Doped Liquid Crystals," *Phys. Rev. Lett.* **88**, 013902 (2002).
66. M. Becchi, I. Janossy, D.S.S. Rao, and D. Statman, "Anomalous intensity dependence of optical reorientation in azo-dye-doped nematic liquid crystals," *Phys. Rev. E* **69**, (2004).
67. А.С. Золотько, В.Ф. Китаева, Д.Б. Терсков, "Тепловая, ориентация и фотоориентационная нелинейности жидкого кристалла из азоксимолекул," *ЖЭТФ* **79**, 1722–1739 (1994).
68. P. Yang, L. Liu, L. Xu, and Y.R. Shen, "Excitation-enhanced optical reorientation in nematic liquid crystals," *Opt. Lett.* **34**, 2252–2254 (2009).
69. I. Janossy and T. Kosa, "Influence of Anthraquinone Dyes on Optical Reorientation of Nematic Liquid-Crystals," *Opt. Lett.* **17**, 1183–1185 (1992).
70. М.И. Барник, А.С. Золотько, В.Г. Румянцев, Д.Б. Терсков, "Светоиндуцированная переориентация директора в нематическом жидком кристалле, легированном азокрасителями," *Кристаллография* **40**, 746–750 (1995).
71. I. Janossy and L. Szabados, "Photoisomerization of azo-dyes in nematic liquid crystals," *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **7**, 539–551 (1998).
72. I. Janossy and L. Szabados, "Optical reorientation of nematic liquid crystals in the presence of photoisomerization," *Phys. Rev. E* **58**, 4598–4604 (1998).
73. E. Benkler, I. Janossy, and M. Kreuzer, "Control of the orientational nonlinearity through photoisomerization in dye doped nematics," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375**, 701–711 (2002).
74. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, В.Н. Очкин, М.П. Смаев, А.Ю. Бобровский, В.П. Шибяев, М.И. Барник, "Ориентационная оптическая нелинейность, индуцированная гребнеобразными полимерами в нематическом жидком кристалле," *ЖЭТФ* **133**, 204–214 (2008).
75. A.S. Zolot'ko, I.A. Budagovsky, V.N. Ochkin, M.P. Smayev, A.Y. Bobrovsky,

- V.P. Shibaev, N.I. Boiko, A.I. Lysachkov, and M.I. Barnik, "Light-induced director reorientation in nematic liquid crystals doped with azobenzene-containing macromolecules of different architecture," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **488**, 265–278 (2008).
76. I.A. Budagovsky, V.N. Ochkin, M.P. Smayev, A.S. Zolot'ko, A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, A.I. Lysachkov, V.P. Shibaev, and M.I. Barnik, "Interaction of light with a NLC-dendrimer system," *Liq. Cryst.* **36**, 101–107 (2009).
77. Э.А. Бабаян, И.А. Будаговский, А.С. Золотько, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н.И. Бойко, М.И. Барник, "Оптическая бистабильность поля директора нематического жидкого кристалла, легированного дендримерами," *Кратк. сообщ. по физике ФИАН*, № 8, 46–54 (2010).
78. E.A. Babayan, I.A. Budagovsky, S.A. Shvetsov, M.P. Smayev, A.S. Zolot'ko, N.I. Boiko, and M.I. Barnik, "Light- and electric-field-induced first-order orientation transitions in a dendrimer-doped nematic liquid crystal," *Phys. Rev. E* **82**, (2010).
79. L.M. Blinov, "Photoinduced molecular reorientation in polymers, Langmuir-Blodgett films and liquid crystals," *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **5**, 165–187 (1996).
80. K. Anderle, R. Birenheide, M. Eich, and J.H. Wendorff, "Laser-induced reorientation of the optical-axis in liquid-crystalline side-chain polymers," *Makromol. Chemie-Rapid Commun.* **10**, 477–483 (1989).
81. В.П. Шибаев, И.В. Яковлев, С.Г. Костромин, С.А. Иванов, Т.И. Зверкова, "Особенности оптической записи информации на ориентированных пленках жидкокристаллического гребнеобразного полимера под действием селективного оптического возбуждения," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **32**, 1552–1559 (1990).
82. S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin, V. Shibaev, L. Läsker, J. Stumpe, and D. Kreysig, "Laser-induced birefringence in homeotropic films of photochromic comb-shaped liquid-crystalline copolymers with azobenzene moieties at different temperatures," *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **12**, 709–715 (1991).
83. J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysig, G. Hauck, H. D. Koswig, R. Ruhmann, and J. Rübner, "Photoreaction in mesogenic media, 5. Photoinduced optical anisotropy of liquid-crystalline sidechain polymers with azochromophores by linearly polarized light of low intensity," *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **12**, 81–87 (1991).
84. В.П. Шибаев, С.Г. Костромин, С.А. Иванов, "Фоторегулирование оптических свойств гребнеобразных полимеров с боковыми мезогенными группами и проблемы записи информации," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **39**, 43–62 (1997).
85. Е.Б. Барматов, А.В. Медведов, С.А. Иванов, М.В. Барматова, В.П. Шибаев, "Фазовое состояние и фотооптическое поведение смесей функционализированных жидкокристаллических сополимеров с

- низкомолекулярными фотохромными добавками, стабилизированных водородными связями," *Высокомолекулярные соединения, Серия А* **43**, 468–477 (2001).
86. J. Merlin, E. Chao, M. Winkler, K.D. Singer, P. Korneychuk, and Y. Reznikov, "All-optical switching in a nematic liquid crystal twist cell," *Opt. Express* **13**, 5024–5029 (2005).
  87. I.C. Khoo, J.-H. Park, and J. Liou, "All-optical switching of continuous wave, microsecond lasers with a dye-doped nematic liquid crystal," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151107 (2007).
  88. I.-C. Khoo, J.-H. Park, and J.D. Liou, "Theory and experimental studies of all-optical transmission switching in a twist-alignment dye-doped nematic liquid crystal," *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1931–1937 (2008).
  89. R. Porrás-Aguilar, J. C. Ramírez-San-Juan, O. Baldovino-Pantaleón, D. May-Arrijoja, M. L. A. Carrasco, M.D.I. Castillo, D. Sánchez-de-la-Llave, and R. Ramos-García, "Polarization-controlled contrasted images using dye-doped nematic liquid crystals," *Opt. Express* **17**, 3417–3423 (2009).
  90. C.S. Yelleswarapu, S. Kothapalli, F.J. Aranda, D.V.G.L.N. Rao, Y.R. Vaillancourt, and B. R. Kimball, "Phase contrast imaging using photothermally induced phase transitions in liquid crystals," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211116 (2006).
  91. M.Y. Shih, A. Shishido, and I.C. Khoo, "All-optical image processing by means of a photosensitive nonlinear liquid-crystal film: edge enhancement and image addition–subtraction," *Opt. Lett.* **26**, 1140–1142 (2001).
  92. В.А. Беляков, *Дифракционная Оптика Периодических Сред Сложной Структуры* (Наука, 1988).
  93. С.П. Палто, Л.М. Блинов, М.И. Барник, В.В. Лазарев, Б.А. Уманский, М.Н. Штыков, "Фотоника жидкокристаллических структур," *Кристаллография* **56**, 667–697 (2011).
  94. O. Yaroshchuk and Y. Reznikov, "Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends," *J. Mater. Chem.* **22**, 286–300 (2012).
  95. E. Guyon, "Second-order phase transitions: Models and analogies," *Am. J. Phys.* **43**, 877–881 (1975).
  96. С.М. Аракелян, Ю.С. Арушанян, Ю.С. Чилингарян, "Флуктуации и рассеяние света в нематических жидких кристаллах во внешних полях," *Журнал технической физики* **56**, 1949–1956 (1986).
  97. С.М. Аракелян, "Оптическая бистабильность, мультистабильность и неустойчивости в жидких кристаллах," *Успехи физических наук* **153**, 579–618 (1987).
  98. H.L. Ong, "Optically induced Fredericksz transition and bistability in a nematic liquid crystal," *Phys. Rev. A* **28**, 2393–2407 (1983).
  99. I. Janossy, "Molecular Interpretation of the Absorption-Induced Optical

- Reorientation of Nematic Liquid-Crystals," *Phys. Rev. E* **49**, 2957–2963 (1994).
100. L. Marrucci and D. Paparo, "Photoinduced molecular reorientation of absorbing liquid crystals," *Phys. Rev. E* **56**, 1765–1772 (1997).
  101. P. Palffy-Muhoray and E. Weinan, "Orientational Ratchets and Angular Momentum Balance in the Janossy Effect," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. a-Molecular Cryst. Liq. Cryst.* **320**, 193–206 (1998).
  102. M. Warner and S. V. Fridrikh, "Director rotation via photoinduced differential depletion in nematic dyes," *Phys. Rev. E* **62**, 4431–4434 (2000).
  103. А.С. Золотько, "О механизме светоиндуцированной переориентации молекул в поглощающих нематических жидких кристаллах," *Письма в ЖЭТФ* **64**, 410–414 (1998).
  104. И.А. Будаговский, *Взаимодействие света с нематическими жидкими кристаллами в присутствии внешних электрических полей* (Автореферат ... к.ф.-м.н., ФИАН, 2010).
  105. A.S. Zolot'ko, V.F. Kitayeva, N.N. Sobolyev, and A.P. Sukhorukov, "Self-focusing of laser-radiation on a Fredericksz transition to the nematic phase of a liquid-crystal," *Zhurnal Eksp. I Teor. Fiz.* **81**, 933–941 (1981).
  106. А. Марешаль, М. Франсон, *Структура оптического изображения* (М.: Мир, 1964).
  107. М. Борн, Э. Вальф, *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
  108. Н.В. Чернега, Г. Л. Бреховских, А. Д. Кудрявцева, Б. П. Кирсанов, "Преобразование амплитудно-фазовых характеристик сфокусированного лазерного излучения с помощью нелинейнооптических явлений в ацетоне и жидком азоте," *Квантовая электроника* **16**, 2530–2538 (1989).
  109. Е.Л. Бубис, "Эффект самовизуализации прозрачных объектов и структур при фокусировку пространственно-фазомодулированного лазерного излучения в нелинейную среду," *Квантовая электроника* **42**, 568–570 (2011).
  110. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, Т.Е. Ковальская, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н. И. Бойко, М. И. Барник, "Исследование светоиндуцированной переориентации директора нематических жидких кристаллов по динамике двулучепреломления," *Кратк. сообщ. по физике*, № 1, ФИАН 10–19 (2013).
  111. И.А. Будаговский, А.С. Золотько, Т.Е. Ковальская, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н. И. Бойко, М. А. Бугаков, М. И. Барник, "Светоиндуцированная ориентация молекул нематического жидкого кристалла с примесью гребнеобразных полимеров с различным пространственным распределением хромофоров," *Кратк. сообщ. по физике ФИАН*, № 5, 29–36 (2014).
  112. H. Seiberle, W. Stille, and G. Strobl, "Comparative-study of individual and collective rotational motion in mixtures of liquid-crystalline side group polymers and low-molecular-weight mesogens," *Macromolecules* **23**, 2008–2016 (1990).
  113. S. Gotz, W. Stille, G. Strobl, and H. Scheuermann, "Molecular-weight dependence

- of the rotational diffusion constant and the rotational viscosity of liquid-crystalline side-group polymers," *Macromolecules* **26**, 1520–1528 (1993).
114. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979).
115. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М.: Наука, 1982).