

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МГУ имени М.В. Ломоносова
профессор



А.А. Федягин
2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Швецова Сергея Александровича «Светоиндуцированные ориентационные эффекты в жидкокристаллических полимерах и композитных системах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Свойствами жидких кристаллов, представляющих собой частично упорядоченные среды, можно управлять внешними тепловыми, электромагнитными и механическими воздействиями. Подвижность молекул и оптическая анизотропия жидких кристаллов обеспечивают их широкое применение для сознания различных амплитудных и фазовых модуляторов, в частности, в дисплейных технологиях.

При воздействии светового пучка на нематический жидкий кристалл (НЖК) проявляется ориентационная оптическая нелинейность керровского типа, связанная с поворотом директора (вектора, характеризующего направление преимущественной ориентации молекул НЖК) к световому полю. Характерное значение коэффициента оптической нелинейности $n_2 \sim 10^{-4}$ см²/Вт на 9 порядков превосходит соответствующее значение для изотропных жидкостей. Под действием света в НЖК наблюдается пороговый ориентационный переход второго рода, аналогичный переходу Фредерикса в низкочастотных полях.

В композитных системах, состоящих из низкомолекулярной нематической матрицы и небольшого количества (~0.1 %) поглощающей добавки, эффективность ориентационного действия света существенно (на 1-2 порядка) возрастает. Этот рост наиболее выражен для высокомолекулярных добавок. При этом, в зависимости от молекулярного строения добавки, реализуются различные режимы пороговой переориентации: ориентационные переходы первого (со скачкообразным изменением ориентации и ее гистерезисом) и второго рода.

Оптическая ориентация жидких кристаллов обычно исследовалась для систем на основе низкомолекулярных соединений. Для нематических жидкокристаллических полимеров (НЖКП) ранее было показано, что переориентация директора низкочастотными полями вполне аналогична ориентации низкомолекулярных НЖК. В то же время изучение нелинейно-оптических свойств ограничивалось случаем сильно поглощающих НЖКП содержащих ~20 % азобензольных фрагментов.

Исследования в области нелинейной оптики жидких кристаллов важны для получения сред с рекордными значениями оптических нелинейностей, выяснения возможностей применения жидкокристаллических систем для создания схем чисто оптической модуляции, усиления световых пучков и других применений. С фундаментальной точки зрения представляется интересным установление механизмов воздействия света низкой интенсивности на надмолекулярную структуру мягкой материи.

В связи с изложенным выше, актуальность диссертационной работы С.А. Швецова, направленной на исследование ориентационных нелинейно-оптических свойств низко- и высокомолекулярных композитных систем, не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 115 наименований.

Во Введении обоснована актуальность диссертации, приведены цели и задачи работы, указаны её новизна и практическая значимость. Представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященной строению, электро- и нелинейно-оптическим свойствам жидких кристаллов и жидкокристаллических полимеров.

Во второй главе рассмотрено взаимодействие света с НЖК, легированными поглощающими высокомолекулярными соединениями. Показано, что эффективность ориентационного действия света монотонно возрастает с увеличением молекулярной массы поглощающих добавок. При этом изменяется характер светоиндуцированной переориентации директора НЖК: ориентационный переход первого рода, сопровождаемый широкой областью бистабильности, сменяется ориентационным переходом второго рода.

Для выяснения возможных причин этого возрастания, проводится сравнительное исследование конформационного состава для низко- и высокомолекулярной (дендримера пятой генерации) поглощающих добавок и нелинейно-оптического отклика НЖК. Установлено, что при переходе от низко- к высокомолекулярной добавке существенно возрастают факторы усиления врачающего момента (по отношению к нелегированной

матрице) для цис- и транс-изомеров, в то время как их концентрации в световом поле отличаются незначительно. На основании этого автор делает вывод о том, что усиление ориентационного действия связано с увеличением времени вращательной диффузии хромофоров при их присоединении к полимерной цепи.

Третья глава посвящена изучению ориентационной оптической нелинейности нематических НЖКП. Для прозрачного (нелегированного) НЖКП обнаружена самофокусировка светового пучка, приводящая к формированию aberrационной картины. Автором показано, что нелинейно-оптический отклик НЖКП обусловлен переориентацией директора к световому полю необыкновенной волны. Этот эффект, как и в случае низкомолекулярных НЖК, связан с анизотропией диэлектрической проницаемости на световой частоте. Коэффициент нелинейности n_2 по порядку величины совпадает с характерным значением для низкомолекулярных нематиков.

В случае НЖКП, легированного азобензольным красителем, под действием светового пучка происходит его самодефокусировка. При нормальном падении светового пучка на НЖКП проявляется пороговая зависимость светоиндуцированного показателя преломления от интенсивности света, что характерно для перехода Фредерикса. При этом значение коэффициента нелинейности $n_2 = 0.1 \text{ см}^2/\text{Вт}$ на порядок превышает достигнутое значение для низкомолекулярной композитной системы (при схожем поглощении образцов), что позволяет наблюдать нелинейно-оптические явления в поле слабых, в том числе, некогерентных источников света.

Автором проводится сравнение оптического ориентационного отклика для НЖКП, легированных азобензольным (конформационно активным) и антрахиноновым (конформационно стабильным) красителями. Установлено, что возрастание нелинейно-оптического отклика по сравнению с низкомолекулярным НЖК проявляется только для азобензольной добавки. Полученный результаты свидетельствуют о перспективности таких соединений в качестве поглощающих добавок, индуцирующих оптический отклик НЖКП.

Представленные в третьей главе результаты указывают на аналогию между действием светового поля на низкомолекулярные нематики и НЖКП.

В четвертой главе рассмотрены светоиндуцированные ориентационные переходы первого и второго рода в композитных системах, а также ряд других нелинейно-оптических эффектов.

Развита теоретическая модель ориентационных переходов, основанная на разложении вращающих моментов по углу поворота директора НЖК. Построены фазовые диаграммы ориентационных состояний НЖК в зависимости от величин, характеризующих

поляризацию и интенсивность света, а также приложенное к НЖК низкочастотное электрическое поле. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

Автором был экспериментально и теоретически исследован ориентационный переход первого рода, сопровождаемый гистерезисом поля директора, проявляющийся в планарном НЖК с преднаклоном директора вблизи подложек за счет совместного действия светового и низкочастотного полей.

Реализована оптическая модуляция светового пучка при прохождении света через нематическую твист-ячейку, обусловленная светоиндуцированной переориентацией директора от светового поля. Описано использование нелинейных фильтров на основе ориентационной оптической нелинейности НЖК для визуализации фазовых объектов.

Наиболее важным результатом, полученным С.А. Швецовым, является решение задачи о светоиндуцированном повороте директора нематического жидкокристаллического полимера, в частности, наблюдение и исследование перехода второго рода, аналогичного переходу Фредерикса.

Достоверность результатов работы подтверждается детальным анализом полученных результатов, а также хорошим согласием экспериментальных и расчетных данных.

Результаты, полученные С.А. Швецовым, важны для создания оптических модуляторов, переключателей, ограничителей мощности световых пучков и обработки изображений.

Результаты диссертации прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 9 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science.

Полученные в работе результаты представляют несомненный интерес и могут быть рекомендованы для применения в организациях, исследующих и использующих жидкие кристаллы и полимеры, таких как ИК РАН, ГОИ им. С.И. Вавилова, ИФ СО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИвГУ.

Недостатки работы:

1. В обзоре литературы недостаточно подробно описаны работы, рассматривающие механизм усиления нелинейно-оптического отклика за счет поглощающих добавок.
2. При обсуждении причин возрастания нелинейно-оптического отклика в композитных системах на основе полимерной нематической матрицы, приведенном в третьей главе, не приведены времена жизни возбужденного состояния и времена вращательной диффузии азобензольной и антрахиноновой

добавок, хотя их соотношение является принципиально важным для интерпретации результатов.

3. Не рассмотрено возможное образование агрегатов азосоединения в НЖКП.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, установленным “Положением о присуждении ученых степеней”, утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842. Её автор, Швецов Сергей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Ведущий научный сотрудник,
доктор физико-математических наук

Александр Вячеславович
Емельяненко

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,
д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ,
кафедра Физики полимеров и кристаллов,
рабочий тел. 7(916)401-5690
e-mail: emel@polly.phys.msu.ru

Доклад С.А. Швецова заслушан и обсужден 21 июня 2016 г. на заседании кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. Ломоносова. Текст отзыва был утвержден единогласно, протокол №11.

Заведующий кафедрой физики полимеров и
кристаллов физического факультета
МГУ им. Ломоносова, профессор

Алексей Ремович Хохлов

Список публикаций

сотрудников кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова по тематике диссертации Швецова Сергея Александровича «Светоиндуцированные ориентационные эффекты в жидкокристаллических полимерах и композитных системах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

1. A. A. Gavrilov, P. G. Khalatur, and A. R. Khokhlov, "Binding of ligands by copolymer globules: Mesoscopic simulation," *Polym. Sci. Ser. A* **58**, 471–475 (2016).
2. A. V. Berezkin, C. M. Papadakis, and I. I. Potemkin, "Vertical Domain Orientation in Cylinder-Forming Diblock Copolymer Films upon Solvent Vapor Annealing," *Macromolecules* **49**, 415–424 (2016).
3. A. V. Emelyanenko and E. P. Pozhidaev, "Multistability in the mixtures of smectic- C* materials with compensated twisting power," *Phys. Rev. E* **93**, 042705 (2016).
4. A. V. Emelyanenko, V. Y. Rudyak, and J. H. Liu, "Phase transition in ellipsoidal droplets of nematic liquid crystals," *Moscow Univ. Phys. Bull.* **71**, 52–64 (2016).
5. A. V. Emelyanenko and A. R. Khokhlov, "Simple theory of transitions between smectic, nematic, and isotropic phases," *J. Chem. Phys.* **142**, 204905 (2015).
6. M. L. Keshtov, D. V. Marochkin, V. S. Kochurov, A. R. Khokhlov, E. N. Koukaras, and G. D. Sharma, "New conjugated alternating benzodithiophene-containing copolymers with different acceptor units: synthesis and photovoltaic application," *J. Mater. Chem. A* **2**, 155–171 (2014).
7. A. V. Emelyanenko and K. Ishikawa, "Smooth transitions between biaxial intermediate smectic phases," *Soft Matter* **9**, 3497–3508 (2013).
8. Y. A. Kriksin, P. G. Khalatur, and A. R. Khokhlov, "Orientational ordering in blends of flexible and rigid diblock copolymers," *Polym. Sci. Ser. C* **55**, 86–93 (2013).
9. V. Y. Rudyak, A. V. Emelyanenko, and V. A. Loiko, "Structure transitions in oblate nematic droplets," *Phys. Rev. E* **88**, 052501 (2013).
10. C.-C. Chien, J.-H. Liu, and A. V. Emelyanenko, "Fabrication and characterization of imprinted photonic crystalline polymer matrices via multiple UV polymerizations," *J. Mater. Chem.* **22**, 22446–22451 (2012).