

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию

Санкт-Петербургский государственный университет  
информационных технологий, механики и оптики



ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ

**Н.В. Каманина**

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ  
И ФУЛЛЕРЕНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ  
СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2008

УДК 538.9:535.39:535.21:532.783:

Каманина Н. В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов – перспективные материалы наноэлектроники. Свойства и области применения. Учебное пособие. - СПб: СПбГУИТМО, 2008 – 137с.

Рассмотрены вопросы, связанные с особенностями структурных, электрооптических и нелинейных оптических свойств перспективных материалов наноэлектроники — жидких кристаллов и фуллеренов. Обсуждаются возможности применения указанных материалов в оптоэлектронике, лазерной физике, системах обработки оптической информации, медицине. Предназначено студентам, изучающим дисциплины «Фотофизика оптических материалов», «Материалы и элементы оптической и квантовой электроники», др., а также специализирующимся в области материаловедения, физической оптоэлектроники, биомедицины и систем обработки оптической информации.

Рекомендовано УМО по образованию в области наноэлектроники, информационных технологий, лазерной техники, радиотехники, биомедицинской техники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров 200600 – Фотоника и оптоинформатика, 200600–Оптотехника, 553110 – Оптическая физика и квантовая электроника.



© Санкт-Петербургский государственный университет  
информационных технологий, механики и оптики,

2008

© Каманина Н.В., 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### Часть первая

#### Жидкие кристаллы

Введение.....	4
Типы жидких кристаллов.....	7
Нематические жидкие кристаллы как фотоупругие среды.....	11
Электрооптические свойства ЖК.....	17
О возможности оптимизации временных параметров нематических ЖК-ячеек при использовании фоточувствительных комплексов.....	23
Оптически управляемые ПВМС на основе жидких кристаллов.....	25
Применение операционного метода Лапласа к оценке быстродействия пространственно-временных модуляторов света.....	30
Полимер-диспергированные жидкокристаллические структуры.....	36
Структурирование ЖК-систем, изменение локальной поляризуемости единицы объема среды и макрополяризация ЖК-системы в целом при введении нанообъектов.....	43
Применение жидких кристаллов в биологии и медицине.....	49
Заключение к части I.....	53
Список литературы к части I.....	54
Список рекомендуемой литературы к части I.....	54

### Часть вторая

#### Фуллерены

Введение.....	65
Фуллерены C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub> . Структура фуллеренов C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub> .....	66
Получение фуллеренов C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub> .....	72
Оптические свойства Фуллеренов.....	75
Светоиндуцированное изменение показателя преломления в фуллеренсодержащих тонких пленках сопряженных систем.....	79
Преобразование частот лазерного излучения в фуллеренсодержащих средах.....	87
Применение фуллеренов и материалов на их основе в технике и медицине.....	87
Лазерные абсорберы видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра..	87
Использование фуллеренов в качестве основы лекарственных.....	92
Использование фуллеренов для расщепления ДНК.....	92
Использование нанотрубок для исследования биологических объектов	93
Рентгеновский аппарат с катодом на основе углеродных нанотрубок	94
Заключение к части II.....	95
Список литературы к части II.....	96
Список рекомендуемой литературы к части II.....	96
Приложение к части I и II пособия.....	102

# Часть первая

## Жидкие кристаллы

### Введение

Со времени проведения первой Международной конференции по жидким кристаллам (ЖК), которая состоялась в 1965 г. в Кентском университете (США), связь этих систем с различными аспектами лазерной, дисплейной техники, информационных оптических технологий, термооптики, медицины, др. стала предметом оживленной полемики. Действительно, ЖК, являясь уникальной мезоморфной фазой вещества, сочетают в себе свойства как твердых тел (наличие дальнего ориентационного порядка и проявление брэгговской дифракции), так и жидкостей (проявление текучести, вязкости).

С точки зрения истории вопроса интересно, что само открытие промежуточного жидкокристаллического состояния вещества приписывается австрийскому ботанику Фридриху Рейнитцеру, который получил эфир холестерина – холестерилбензоат и обнаружил, что у этого соединения имеются две точки плавления, при которых происходят фазовые переходы разного характера. При 145.5°C структура твердого холестерилбензоата разрушалась, он превращался в мутную жидкость (теперь мы говорим - жидкий кристалл), которая при дальнейшем нагревании до 178.5 становилась прозрачной. Эти наблюдения показали, что у холестерилбензоата имеются три различные фазы: твердая, жидкокристаллическая и жидкая. Рейнитцер описал свой эксперимент в статье, опубликованной в одном из химических журналов в 1888 г. Обращает на себя внимание необыкновенно деликатный слог письма, которое Рейнитцер написал немецкому физика Отто Леману: «Осмелюсь просить Вас исследовать более тщательно физическую изомерию двух прилагаемых веществ. Изучая эти вещества, удастся наблюдать такие замечательные и прекрасные явления, что, я надеюсь, они окажутся в высшей степени интересными и для Вас...». Вскоре Леман провел систематическое исследование органических соединений и нашел, что они по своим свойствам похожи на холестерилбензоат. Каждое из соединений вело себя как жидкость по своим механическим свойствам и как кристаллическое твердое тело – по оптическим свойствам. Леман показал, что мутная промежуточная фаза – это кристаллоподобная структура и предложил для нее термин «жидкий кристалл» – *Flussige Kristalle*. Затем Фридель указал, что название «жидкий кристалл» вводит в заблуждение, так как соответствующие вещества не являются ни реальными кристаллами, ни реальными жидкостями. Он предложил называть эти соединения мезоморфными и разделил их на три класса. Со-

единения, имеющие свойства, схожие с мылами он назвал смектическими (толщина слоя в смектических ЖК порядка длины молекул и составляет  $20 \text{ \AA}$ ), далее шли нематические структуры, схожие со смектиками по своим оптическим свойствам, а затем – холестерические системы (в холестерических ЖК молекулы уложены в слои толщиной около  $2000 \text{ \AA}$ ), поскольку к ним относилось большое число производных холестерина. Заметим, что сам Фридель не считал холестерические ЖК отдельным классом и рассматривал их как нематические ЖК.

Интенсивное изучение ЖК началось в середине 30-х гг. прошлого столетия, в настоящее время эти системы продолжают детально исследоваться в силу своих уникальных фотоупругих, электрооптических и нелинейных оптических свойств. Рассматриваются способы их синтеза и тестирования, методы введения в различные фоточувствительные полимерные и наноструктурированные среды. Изучаются жидкокристаллические нематические, холестерические и смектические структуры, а также системы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. Важной доминантой в изучении фазового состояния ЖК, структурирования мезофазы является проведение их сенсбилизации при использовании нанобъектов. В качестве последних используются фуллерены, нанотрубки, нановолокна, наночастицы, J-агрегаты, др. Исследуются структурные, химические, спектральные, фотопроводниковые, электрические, нелинейно-оптические свойства жидких кристаллов и нанокompозитов на их основе; изучаются механизмы взаимодействия теплового излучения, магнитного и электрического полей, а также лазерного излучения широкого спектрального и энергетического диапазонов с данными системами. Определяются перспективы использования жидкокристаллических сред в качестве усилителей яркости изображения, перестраиваемых фильтров, дисплейных элементов нового поколения, быстродействующих переключателей, оптически управляемых и акустических модуляторов света, термодатчиков в различных областях науки, техники, биологии и медицины. Каждая из областей по-своему интересна и познавательна и требует определенных усилий для своего планомерного развития.

Стоит сказать, что специфическое применение ЖК в биологии и медицине обусловлено тем обстоятельством, что многие биологические структуры (хлоропласты, мышечная и нервная ткани, мембраны, зрительные рецепторы, др.) обладают жидкокристаллическими свойствами. При использовании понятия «жидкий кристалл» в биологии и медицине, как правило, их разделяют на термотропные и лиотропные ЖК. Представители обоих типов обладают полиморфизмом, т.е. жидкий кристалл, образованный из одного вещества (термотропный) или из смеси веществ (лиотропный), может существовать в нескольких жидкокристаллических фазах. Термотропные ЖК могут быть либо не-

матическими, либо смектическими. Термотропные ЖК образуются при нагревании некоторых твердых веществ. Молекулы таких органических соединений, которые при нагревании образуют жидкие кристаллы, имеют вытянутую форму. Отношение осей, обычно характерное для этих молекул, составляет (4-8):1 (т.е. предполагается, что молекула имеет форму почти цилиндра и его длина в 4–8 раз больше диаметра). Молекулярные веса термотропных соединений обычно лежат в интервале 200-500. Молекулы, образующие термотропные системы меньше молекул, лиотропных систем, хотя соотношение осей последних редко превосходит 15. Лиотропные ЖК, в отличие от термотропных, получают при смешивании двух или более компонентов, один из которых, например, вода, служит растворителем. Имеется множество комбинаций различных веществ, способных образовывать лиотропные ЖК. Наиболее распространенные лиотропные ЖК представляют собой водные растворы амфифильных веществ. В амфифильных молекулах есть как ионная группа, растворимая в воде, так и нерастворимая в воде органическая часть. Такие системы как липид–вода, липид–вода–белок являются лиотропными ЖК, они имеют большое биологическое значение, вода является неотъемлемой частью этих жидкокристаллических структур. В живых организмах примером такой системы может служить смесь лецитин–холестерин–соли желчных кислот–вода. Есть предположение, что живая клетка представляет собой жидкий кристалл. Так, в 30-х годах двадцатого века английский исследователь Джон Бернал писал: «...жидкий кристалл в клетке благодаря своей структуре становится прото-органом механической, химической и электрической активности, и, будучи ассоциирован в специализированных клетках высших животных, дает начало истинным органам, таким как мышца и нерв. Второе, и, возможно, более важное – это то, что ориентированные молекулы жидких кристаллов образуют идеальную среду для каталитического действия, в частности, действия сложного типа, способного обеспечить рост и воспроизведение...». По-видимому, это утверждение Бернала, действительно, небезосновательно. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что роль жидкокристаллического состояния вещества в функционировании живых систем очень существенна.

В части I настоящего учебного пособия рассмотрены вопросы, связанные с особенностями фотоупругих, электрооптических и нелинейных оптических свойств перспективных оптических материалов наноэлектроники и дисплейной техники – жидких кристаллов. Обсуждаются возможности применения данных сред в лазерной физике, системах обработки оптической информации, медицине. Приводятся данные из последних работ в указанных областях исследований, например, рассмотрен эффект ограничения оптического излучения при использова-

нии ЖК-матриц, сенсibilизированных фуллеренами. Материал данной части пособия рассчитан на то, что его усвоение облегчит работу студентов со специальной научно-технической литературой, однако в этой части полнее изложены те разделы, предмет которых интересовал самого автора пособия при исследовании ЖК-сред. Часть раздела “Нематические жидкие кристаллы как фотоупругие среды”, связанная с выводом соотношения для объемной упругой энергии ЖК, базируется на ставшем уже классическим материале, представленном в книге Л. М. Блинова “Электро- и магнитооптика жидких кристаллов” (М.: Наука, Гл. редакция физ.-мат. литературы, 1978. 384 с.); часть раздела “Оптически управляемые ПВМС на основе жидких кристаллов” основана на книге А. А. Васильева, Д. Касасента, И. Н. Компанца, А. В. Парфенова “Пространственные модуляторы света” (М.: Радио и связь, 1997. 320 с.). Для ориентирования в перспективности и актуальности вопросов, связанных с изучением ЖК, в том числе, сенсibilизированных нанообъектами, в данной части пособия приводятся литературные ссылки на отечественные и зарубежные публикации в известных научных изданиях. Термины и понятия, которые требуют дополнительного толкования, помечены звездочкой (\*) и вынесены в приложение к данной части учебного пособия. Термины и понятия приводятся в алфавитном порядке.

Автор благодарит профессора О. Д. Лаврентовича (Liquid Crystal Institute, Kent State University, USA) за предоставление иллюстрации нематического жидкого кристалла с дефектами, помещенной в приложении учебному пособию.

## **Типы жидких кристаллов**

Жидкие кристаллы (ЖК) – особое термодинамическое состояние вещества, промежуточное между кристаллическим твердым телом и аморфной жидкостью и характеризующееся определенным порядком в расположении молекул. В этом состоянии имеет место анизотропия механических, электрических, магнитных и оптических свойств. Способность целого ансамбля ЖК-молекул переориентироваться в магнитном поле была впервые изучена В. Фредериксом и В. И. Цветковым [1], [2]. Воздействие электрического поля при облучении ЖК когерентным излучением исследовалось С. А. Пикиным, Л. М. Блиновым, А. С. Сониным и рассмотрено в работах [3]–[5].

Классификация ЖК была предложена О. Леманном, затем расширена М. Г. Фриделем (см., например, книгу А. Адамчика и З. Стругальского [6]). По этой классификации выделяют три типа жидких кристаллов – нематические, холестерические и смектические. ЖК, входящие в каждую из групп, различаются физическими, прежде всего оптическими свойствами. Это различие следует из их структуры.

У нематических ЖК<sup>1</sup> (НЖК) под микроскопом можно обнаружить наличие микроструктуры в виде нитей (“нема” – по-гречески “нить”), концы которых либо свободны, либо связаны стенками емкости, в которой находится изучаемое вещество.

Основные черты нематической мезофазы, графически представленные на рис. 1.1, следующие [7]–[9]:

1. Отсутствует дальний порядок в расположении центров тяжести молекул, что проявляется в полной свободе перемещений центров тяжести отдельных молекул в пространстве.

2. Существует дальний порядок в ориентации молекул, что отражается на всех макроскопических тензорных свойствах. Молекулы НЖК имеют тенденцию усаживаться параллельно некоторой общей оси. Направление их преимущественной ориентации принято характеризовать единичным вектором  $\vec{n}$ . Этот вектор называется директором. Во всех известных случаях имеется полная симметрия вращения молекул относительно оси  $\vec{n}$ .

3. Направление вектора  $\vec{n}$  в пространстве произвольно; на практике оно определяется слабыми силами (например, ориентирующим влиянием стенок сосуда). Эта ситуация характерна для систем с нарушенной симметрией вращения.

4. Состояния директоров  $\vec{n}$  и  $(-\vec{n})$  неразличимы. Например, если отдельная молекула имеет постоянный дипольный момент\*, то число диполей, направленных “вверх”, равно числу диполей, направленных “вниз”.

5. Нематическая фаза встречается только среди веществ, у которых правая и левая формы неразличимы. Каждая молекула, входящая в состав вещества, должна быть тождественна своему зеркальному изображению (ахиральность\*).

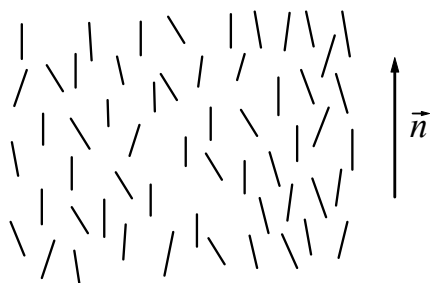


Рис. 1.1. Расположение молекул в нематической мезофазе

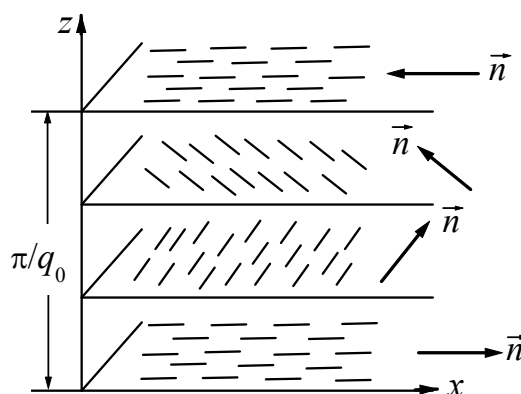


Рис. 1.2. Расположение молекул холестерической мезофазе

<sup>1</sup> В дальнейшем по тексту каждый из нематических, холестерических и смектических типов ЖК будем называть - нематики, холестерики, смектики соответственно.



Холестерическая мезофаза отличается от НЖК тем, что она состоит из оптически активных молекул. Как следствие, структура имеет винтовую ось симметрии, расположенную нормально к направлению предпочтительной ориентации молекул [8] (рис. 1.2).

Это обусловлено тем, что каждая молекула холестерика наряду с плоской конфигурацией имеет боковую метильную СН<sub>3</sub>-группу, расположенную над или под плоскостью. При такой конфигурации атомов в молекулах следует, что направление ориентации длинных осей молекул в каждом слое отклонено примерно на 15° по сравнению с предыдущим слоем [6], [8]. Эти отклонения суммируются по всей толщине вещества, что и приводит к образованию спиральной молекулярной структуры.

Спиральная структура холестериков лежит в основе использования их для медицинских целей, когда требуется изменение окраски. Температура пациентов регистрируется специальными ЖК-датчиками, изменяющими свою окраску за счет свойств холестериков. Возникновение окраски холестерика при его освещении белым светом может быть объяснено на основе простых физических представлений. Если рассматривать холестерик как систему параллельных слоев толщиной  $p/2$ , имеющих средний показатель преломления  $n$ , то она будет действовать как дифракционная решетка. Длина волны света, имеющая при интерференции максимальную эффективность, будет подчиняться закону Вульфа–Брега, что описывается формулой (1.1):

$$2nd \sin \theta = \lambda_0. \quad (1.1)$$

В выражении (1.1)  $d = p/2$  – период решетки;  $\theta$  – угол между падающим лучом и холестерической плоскостью. Если  $\theta = 90^\circ$  (нормальное падение), то  $np = \lambda_0$ . Таким образом, при нормальном падении света многослойная текстура холестерика будет селективно отражать свет с длиной волны, примерно равной шагу спирали. Для используемых холестериков  $p \sim 400 \dots 1000$  нм (и поэтому  $\lambda_0$  лежит в видимой области). Для большинства холестериков  $\lambda_0$  с ростом температуры смещается в сторону более коротких длин волн.

Смектические ЖК (“смегма” – по-гречески “мыло”) по структуре более близки к твердой фазе, и в них наблюдается дополнительно к ориентационной упаковке слоистая упаковка.

Характерным примером смектического ЖК является оболочка мыльного пузыря. В нем внешняя и внутренняя поверхности пузырьков, между которыми находится вода, представляют собой смектические слои. Взаимное притяжение молекул мыла в поверхностных слоях создает необходимое для устойчивости пузыря поверхностное сцепление. Возможны различные типы упаковок молекул в слоях смектиче-

ского ЖК, т. е. полиморфизм смектиков [10]. В смектике А (рис. 1.3, слева) длинные оси молекул ориентируются перпендикулярно смектическим слоям. Смектик А, так же, как и нематики, оптически одноосен, и  $\vec{n}$  совпадает с оптической осью. Оптическая индикатриса\* у смектика А подобна индикатрисе нематика.

Наклонная смектическая фаза по классификации Г. Закмана и Д. Демуса [11] названа смектической С-фазой (рис. 1.3, справа). Она обладает оптической двуосностью. Ориентация директора  $\vec{n}$  в смектическом слое С показана на рис. 1.4. Существуют два типа смектических С жидких кристаллов с разными углами наклона: первый – с большим углом  $\theta$ , который не зависит от температуры среды (С1-фаза) [12], и второй – с малым углом  $\theta$ , сильно меняющимся с температурой (С2-фаза).

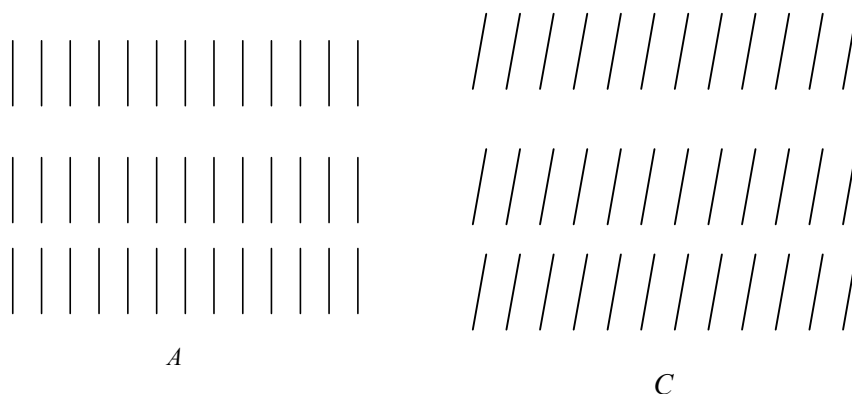


Рис. 1.3. Расположение молекул в смектиках А и С

Для всех веществ с С2-фазой наблюдается фазовый переход в смектику А, в то время как для веществ с С1-фазой такого перехода нет. Кроме указанных, изучаются и смектики с сегнетоэлектрическими свойствами, где важны поляризационные свойства структуры, связанные с прецессией наклона директора ЖК в смектическом слое (так называемые смектики С\*).

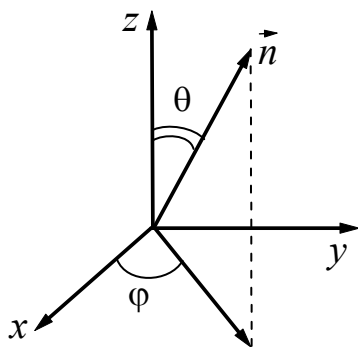


Рис. 1.4. Ориентация директора в смектике С

Однако следует отметить, что контраст систем на основе смектиков ниже, чем систем на основе нематиков, кроме того, смектические жидкокристаллические смеси достаточно дороги, поскольку для их синтеза используется много добавочных компонентов. Ориентация смектиков является сложным процессом, что обусловлено необходимостью сохранения укладки молекул по слоям структуры без на-

рушения их упорядочения в приповерхностном слое, например за счет технологии натирания\* ориентирующего покрытия.

## Нематические жидкие кристаллы как фотоупругие среды

Выбор нематиков для большинства известных разработок ЖК-ПВМС, используемых в системах коррекции фазовых aberrаций и в дисплейной технике, определяется следующими причинами [16]–[19].

1. Существует хорошо отработанная методика ориентации нематических ЖК, что позволяет успешно получать однородные ЖК-структуры большой площади. Используются методы планарной (расположение молекул вдоль поверхности подложки,  $\theta = 0^\circ$ ), гомеотропной (расположение молекул перпендикулярно поверхности подложки,  $\theta = 90^\circ$ ) или косой (под определенным углом наклона директора,  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) ориентаций молекул ЖК. Схематично укладка молекул ЖК при указанных способах ориентации показана на рис. 1.5.

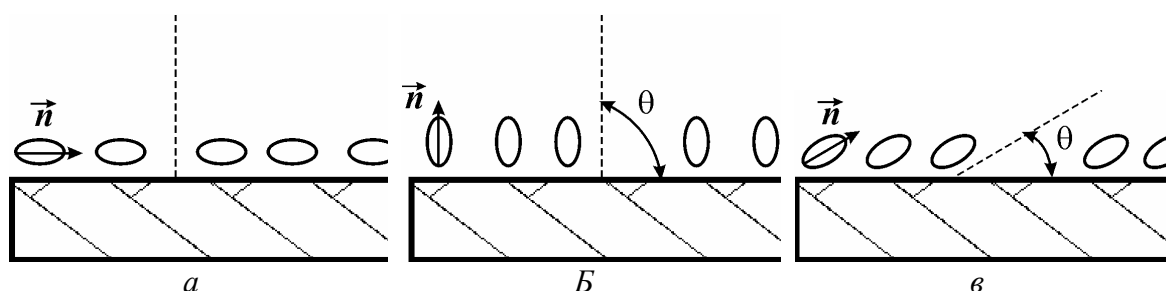


Рис. 1.5. Расположение молекул ЖК различных видов ориентации: а – планарной; б – гомеотропной; с – наклонной (косой)

Ориентация молекул на поверхности характеризуется двумя параметрами – средним углом наклона молекул  $\theta$  к плоскости поверхности и энергией сцепления молекул с поверхностью  $W_s$ . Различают случаи жесткого сцепления (strong anchoring), т. е. когда  $W_s \rightarrow \infty$ , и слабого сцепления, когда  $W_s$  имеет конечное значение; в типичных случаях оно составляет  $10^{-5}$  Дж·м<sup>-2</sup>.

Поскольку энергия сцепления ЖК с подложкой и условия ориентации значительно влияют на все физические свойства ЖК, вводится понятие плотности свободной поверхностной энергии  $F_s$ ; эта величина по своему физическому смыслу тождественна межфазному поверхностному натяжению. Одна из аппроксимаций свободной поверхностной энергии предложена Рапини:

$$F_s = \frac{1}{2} W_s \sin^2 \theta \quad (1.2)$$

Энергия сцепления, описываемая формулой (1.2), для нематиков в случае планарной ориентации может иметь разброс значений от 10–4 до 10–8 Дж·м–2. Используются такие ориентирующие покрытия, как оксиды церия (CeO), кремния (SiO, SiO<sub>2</sub>), германия (GeO), поливиниловый спирт, полиимидные покрытия; натирание стеклянной поверхности хлопчатобумажной тканью также приводит к планарной ориентации молекул ЖК. В случае гомеотропной ориентации часто используются поверхностно-активные вещества, такие как лецитин\*, плавленый кварц.

Как бы хорошо не был соориентирован нематик, зачастую директор испытывает некоторое угловое смещение в плоскости подложки. Тогда, в общем случае, энергию сцепления  $W_s$  можно представить в виде суммы азимутального члена ( $W_s^\phi$ ), описывающего сцепление при повороте директора в плоскости твердой поверхности (подложки), и полярного члена ( $W_s^\theta$ ), описывающего внеплоскостное сцепление. Азимутальная энергия превалирует при планарной ориентации, полярная – при гомеотропной.

2. Малостью флуктуаций директора НЖК в электрическом и магнитном полях определяется практическое отсутствие светорассеяния и связанное с ним нарушение когерентности света в тонких ориентированных слоях НЖК.

3. Многие из нематических ЖК устойчивы к электрохимическому разложению при действии постоянного напряжения, которое используется в работе высококочувствительных ПВМС.

4. НЖК хорошо изучены, промышленный выпуск их отлажен и обеспечивает поставку смесей с различными значениями оптической ( $\Delta n$ ) и диэлектрической ( $\Delta \epsilon$ ) анизотропий.

Часто используются НЖК на основе смесей цианобифенилов\* ( $\Delta \epsilon = +12$ ,  $\Delta n = 0.22$ ,  $\Delta t = 0 \dots 59$  °C).

При описании фотоупругих свойств жидких кристаллов последние рассматриваются как сплошная среда (континуум) без учета ее молекулярной структуры. Это обусловлено тем, что все экспериментальные наблюдаемые деформации среды имеют пространственный размер порядка микрометра, в то время как размеры молекул лежат в диапазоне его тысячных долей. Нематик является простейшей системой для рассмотрения фотоупругих и вязкоупругих свойств ЖК.

Феноменологическая теория упругости ЖК разрабатывалась в течение многих десятилетий, начиная с работ Бьернсталя, выполненных в 1918 г. Основное отличие деформаций ЖК от деформаций твердого тела заключается в том, что в ЖК нет растяжения или сжатия слоев при изгибах и поступательном движении частиц при кручении. Это резуль-

тат “проскальзывания” одних жидких слоев относительно других. Чисто сдвиговая деформация ЖК (рис. 1.6, *a*) почти не требует затрат энергии.

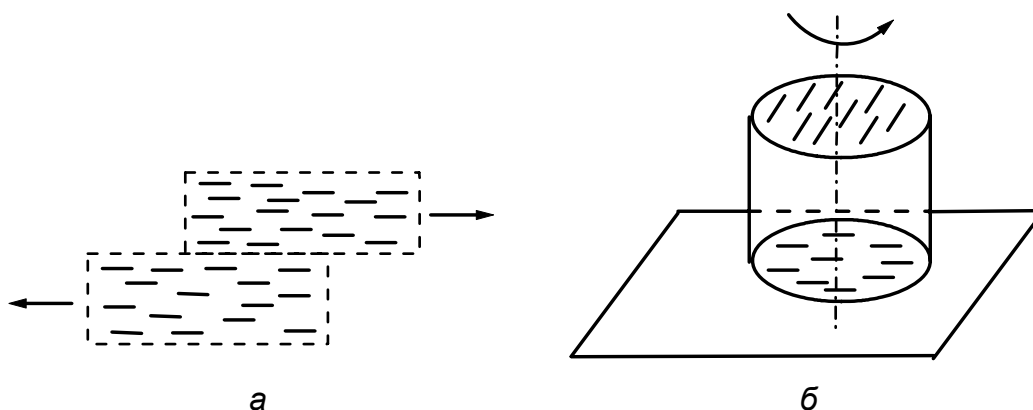


Рис. 1.6. Иллюстрация отсутствия сдвиговых напряжений в жидком кристалле

Например, закручивание твердого цилиндра, закрепленного с одного конца (см. рис. 1.6, *б*), сопровождается сдвиговым напряжением; в ЖК проявляется поворот направления молекулярных осей в более высоком слое относительно более низких слоев без растяжения или сжатия. Упругости изотропной жидкости и твердых кристаллов связаны с изменением их плотности; в ЖК изменению плотности тоже отвечает соответствующий модуль, но упругость, связанная с локальным изменением ориентации директора, является их главной особенностью.

Рассмотрим на примере вывода формулы Франка [4], [20] для объемной упругой энергии ЖК, влияние деформации жидкого кристалла на разворот его директора.

Направим ось  $z$  правовращающей\* декартовой системы координат вдоль директора  $\vec{n}$  (рис. 1.7, *a*), ось  $x$  – перпендикулярно директору, а ось  $y$  – перпендикулярно осям  $x$  и  $z$ . С помощью рис. 1.7, *б-г* можно различить шесть видов элементарных деформаций, связанных с отклонением директора.

Представим себе, для примера (см. рис. 1.7, *б*), что на расстоянии  $\delta y$  от начала координат директор испытал отклонение на угол  $\theta$  в плоскости  $zOy$ , тогда относительная деформация описывается отношением  $\delta n_y$  (изменение  $y$ -компоненты директора, т. е. абсолютная деформация) к  $\delta y$  (расстоянию по оси  $y$ , на котором произошла деформация). Таким образом, рассмотрев отклонения директора в плоскостях  $zOy$  и  $zOx$ , получим относительные деформации поперечного изгиба (*splay*-, или *S*-деформации), что показано в (1.3):

$$\frac{\partial n_y}{\partial y} = a_5 \quad \frac{\partial n_x}{\partial x} = a_1 \quad (1.3)$$

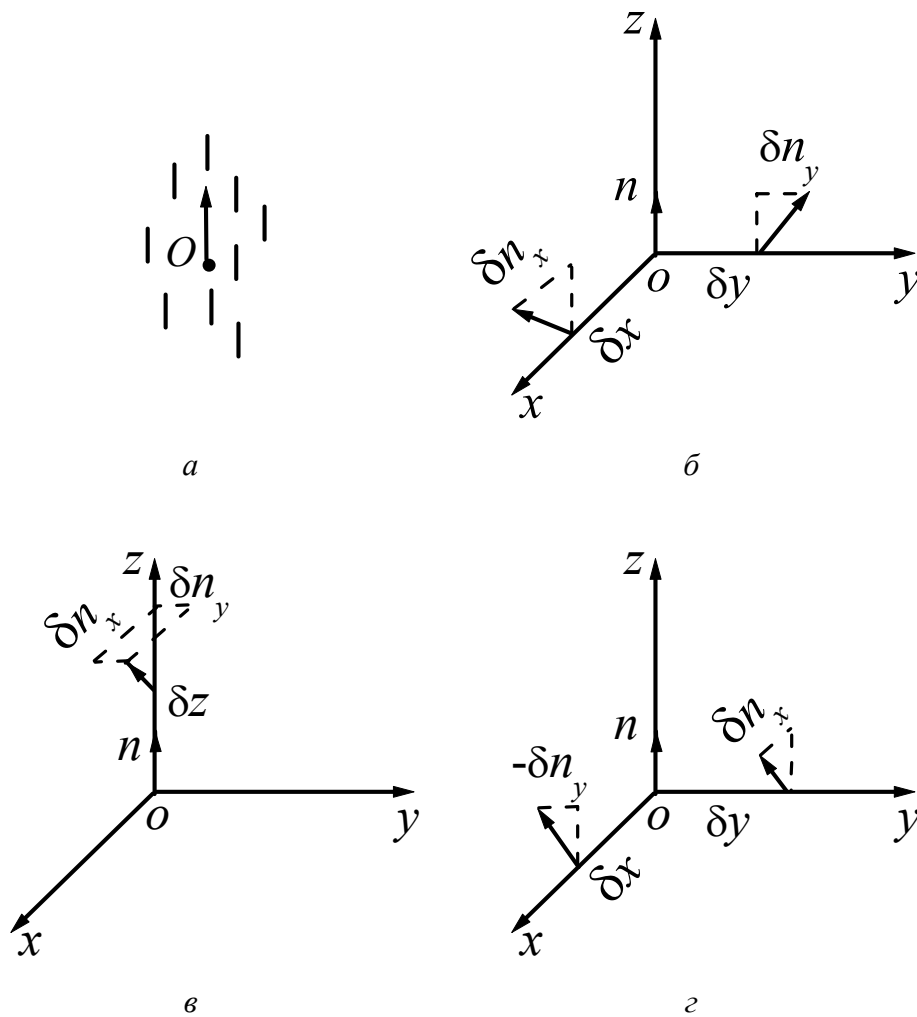


Рис. 1.7. К вопросу о влиянии деформации НЖК на разворот его директора.

а – направление директора, б–з – элементарные деформации: б – S-деформация (поперечный изгиб); в – B-деформация (продольный изгиб); з – T-деформация (кручение)

Рассуждая точно так же, с помощью рис. 7, в мы определим две деформации продольного изгиба (*bend*-, или B-деформации), определяемые формулой (1.4):

$$\frac{\partial n_x}{\partial z} = a_3; \quad \frac{\partial n_y}{\partial z} = a_6, \quad (1.4)$$

а с помощью рис. 1.7, з получим элементарные деформации кручения (*torsion*-, или T-деформацию), представленные выражением (1.5):

$$\frac{\partial n_x}{\partial y} = a_2; \quad \frac{\partial n_y}{\partial x} = a_4. \quad (1.5)$$

Теперь пространственные компоненты директора ЖК  $n$  можно выразить через полученные относительные деформации. В случае малых деформаций получим выражение (1.6):

$$\begin{cases} n_z = 1 + O(r^2); \\ n_x = a_1 x + a_2 y + a_3 z + O(r^2); \\ n_y = a_4 x + a_5 y + a_6 z + O(r^2), \end{cases} \quad (1.6)$$

где  $O(r^2)$  описывает члены более высокого порядка, зависящие от  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ .

Найдем теперь плотность дополнительной свободной энергии, обусловленной произвольной деформацией. Предположим (как и в законе Гука), что она описывается квадратичной функцией деформаций вида (1.7)

$$g = \sum K_i a_i + \frac{1}{2} \sum K_{ij} a_i a_j. \quad (1.7)$$

Здесь  $K_{ij} = K_{ji}$ ;  $i, j = 1, 2, \dots, 6$ . В формулу (1.7) в общем случае включены шесть модулей упругости  $K_i$  и 36 модулей  $K_{ji}$ . Однако при наложении на задачу условий симметрии их число уменьшается. К таким условиям отнесем следующие [4].

1. Цилиндрическая симметрия одноосных ЖК, таких как нематик и смектики  $A$ , позволяет вращать систему координат относительно оси  $z$ . При этом вращении энергия не должна изменяться. Условие  $g = \text{const}$  при  $x' = y$ ,  $y' = -x$ ,  $z' = z$  позволяет оставить только два независимых друг от друга модуля  $K_i = K_1, K_2$  и пять независимых модулей  $K_{ij} = K_{11}, K_{22}, K_{33}, K_{24}, K_{12}$ .

2. Накладывая условие  $\vec{n} = -\vec{n}$ , т. е. предполагая отсутствие полярности среды (бездипольные молекулы или случай “противофазной” упаковки диполей), можно преобразовать координаты:  $z' = -z$ ,  $y' = -y$ ,  $x' = -x$ , что не изменит деформации в правовращающей системе координат. В этом случае модули  $K_1$  и  $K_{12}$  становятся равными нулю.

3. Рассмотрев молекулы с зеркальной симметрией и проведя преобразование  $x' = x$ ,  $y' = -y$ ,  $z' = z$ , можно убедиться, что модули  $K_2$  и  $K_{12}$  (даже при наличии полярности) становятся равным нулю.

Таким образом, в формуле Франка [20] для объемной упругой энергии НЖК остаются четыре модуля упругости:  $K_{11}, K_{22}, K_{33}, K_{24}$ . Далее Дж. Эриксен [21] строго показал, что модуль  $K_{24}$  должен входить не в объемную, а в поверхностную энергию ЖК.

Итак, формула Франка, выраженная через элементарные дефор-

мации, записывается следующим образом, как представлено выражением (1.8):

$$g = \frac{1}{2} \left[ K_{11}(a_1 + a_5)^2 + K_{22}(a_2 - a_4)^2 + K_{33}(a_3^2 + a_6^2) \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \left[ K_{11} \left( \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left( \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left( \left( \frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right) \right] \quad (1.8)$$

Эту же формулу можно написать в векторных обозначениях для произвольной деформации, что дается выражением (1.9):

$$g = \frac{1}{2} \left[ K_{11}(\text{div } \vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \right]. \quad (1.9)$$

Данная формула является основой рассмотрения практически всех физических явлений в НЖК. Первый член в (9) описывает S-деформацию (поперечный изгиб), второй – B-деформацию (продольный изгиб), третий – T-деформацию (кручение). Эти три вида деформации НЖК проиллюстрированы на рис. 8.

Стоит отметить, что в ряде расчетов, для простоты, пренебрегают анизотропией модулей упругости, считая  $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$ . В такой “изотропной” аппроксимации формула Франка приобретет простой вид, что представлено формулой (1.10):

$$g = \frac{1}{2} K (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K (\text{rot } \vec{n})^2 \quad (1.10)$$

Второе слагаемое выражения (1.10) определяет дополнительный вклад поверхностных сил в распределении плотности свободной энергии.

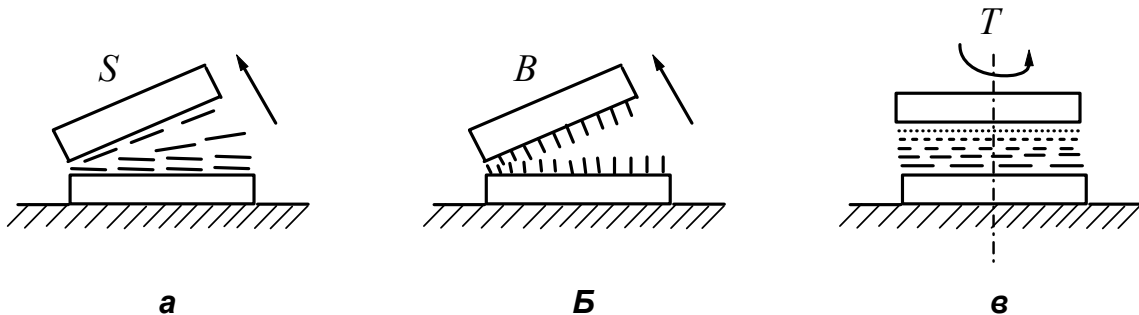


Рис. 1.8. Деформации в ориентированном слое НЖК: а – S (splay); б – B (bend); в – T (torsion)

Проведем численные оценки. Поскольку  $n$  – величина безразмерная, модули  $K_{ij}$  должны иметь единицу измерения [энергия/длина],



т. е. эти модули должны быть порядка  $W/a$ , где  $W$  – энергия взаимодействия молекул,  $a$  – их размер. Типичное значение:  $W \sim 0.1$  эВ,  $a \sim 15$  Å. Отсюда получим  $K \approx 0.1$  Н. Достоверность этого значения подтверждается экспериментальными значениями модулей, которые к нему близки.

## Электрооптические свойства ЖК

Важное практическое значение имеют электрооптические\* эффекты, вызываемые только диэлектрическими силами (ориентационные или полевые эффекты), и эффекты, в которых наряду с диэлектрическими силами, участвует проводимость ЖК. Последние эффекты связаны с проявлением электрогидродинамических нестабильностей в ЖК [22]–[24].

Все современные теории электрооптических эффектов в ЖК используют модель ЖК в виде непрерывной упругой анизотропной среды. Согласно теории Озеена–Франка [8], электрическое поле вызывает такую деформацию ЖК, что результирующее распределение длинных осей молекул директора  $n(x,y,z)$  минимизирует свободную энергию объема ЖК, состоящую из упругой и диэлектрической компонент.

С учетом электрического воздействия на систему наиболее простой вид функционала  $G$  свободной энергии НЖК, для которого характерны дальний ориентационный порядок и полная свобода перемещения отдельных молекул, представлен в работе [25] и приведен в выражении (1.11):

$$G = \frac{1}{2} \int \left[ K_{11}(\operatorname{div} n)^2 + K_{22}(n \operatorname{rot} n)^2 + K_{33}(n \times \operatorname{rot} n)^2 - \frac{\Delta \epsilon}{4\pi}(En)^2 \right] dV, \quad (1.11)$$

где интегрирование ведется по всему объему  $V$  жидкого кристалла. Напомним, что первый член в подынтегральном выражении описывает  $S$ -деформацию (модуль упругости  $K_{11}$ ), второй –  $B$ -деформацию (модуль упругости  $K_{22}$ ) и третий –  $T$ -деформацию (модуль упругости  $K_{33}$ ). Четвертый член в выражении (11) описывает взаимодействие НЖК с электрическим полем  $E$ .

Жидкий кристалл обладает диэлектрической анизотропией

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}, \quad (1.12)$$

в выражении (1.12)  $\epsilon_{\parallel}$  – диэлектрическая проницаемость ЖК вдоль директора, а  $\epsilon_{\perp}$  – перпендикулярно директору.

Диэлектрическая анизотропия дает, в принципе, возможность ориентировать нематик электрическим полем. В результате в ЖК с положительной диэлектрической анизотропией ( $\Delta \epsilon > 0$ ) директор стре-

мится ориентироваться вдоль поля  $E$ , а при  $\Delta\varepsilon < 0$  директор стремится установиться перпендикулярно полю. Упругие же силы стремятся вернуть ЖК в исходное состояние, определяемое граничными условиями на поверхности слоя.

В случае, когда исходное направление максимальной поляризуемости ЖК перпендикулярно полю, существует пороговое напряжение, при достижении которого начинается деформация [4], [25]:

$$V_{\text{пор.}} = \pi \left( \frac{4\pi K_{ii}}{\Delta\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

В выражении (1.13)  $K_{ii}$  – соответствующий модуль упругости.

Отметим, что ориентация молекул непосредственно на поверхности слоя ЖК остается практически постоянной независимо от напряжения  $V$  на слое. Это означает, что деформация максимальна в центре слоя ЖК, причем угол поворота молекул  $\theta$  может, действительно, достигать здесь значения  $90^\circ$ .

Большинство электрооптических эффектов в НЖК изучается в тонких ЖК-ячейках толщиной  $2 \dots 10$  мкм. Нематическая композиция помещается между двумя прозрачными электродами, нанесенными на прозрачные стеклянные (кварцевые) подложки. Тип деформации ЖК в электрическом поле определяется граничными условиями, т. е. ориентацией молекул ЖК на поверхностях электродов, и знаком анизотропии  $\Delta\varepsilon$  [4]. В настоящее время современное состояние технологии позволяет получать практически любую ориентацию молекул ЖК на подложках. Как указывалось в разделе “Нематические жидкие кристаллы как фотоупругие среды”, начальную ориентацию ЖК задают с помощью различного рода ориентирующих покрытий.

Остановимся на планарно ориентированных ЖК-системах, функционирующих на основе S-эффекта.

S-эффект наблюдается в планарно-ориентированных слоях НЖК с положительной диэлектрической анизотропией [4], [18] (рис. 1.9). В отсутствие электрического поля молекулы НЖК на обеих подложках параллельны поверхности электродов и направлены одинаково. Деформация начинается, когда напряжение на электродах превысит пороговое значение  $V_{\text{пор}}$ , и имеет вначале вид поперечного изгиба (модуль упругости  $K_{11}$ ). Отсюда эффект и получил свое название. В этом случае все отклонения директора происходят в одной плоскости, так что компоненты директора:  $n_x = \cos \theta(z)$ ,  $n_y = 0$ ,  $n_z = \sin \theta(z)$ . В исходном состоянии слой НЖК эквивалентен пластинке одноосного кристалла, причем оптическая ось\* лежит в плоскости слоя, т. е. двойное лучепреломление  $\Delta n$  максимально. В процессе деформации величина  $\Delta n$  уменьшается с ростом напряжения  $V$ , стремясь к нулю при полной

переориентации молекул НЖК. Если жидкокристаллическую ячейку поместить между скрещенными поляризаторами, то интенсивность света [4], прошедшего через ячейку, описывается выражением (1.14):

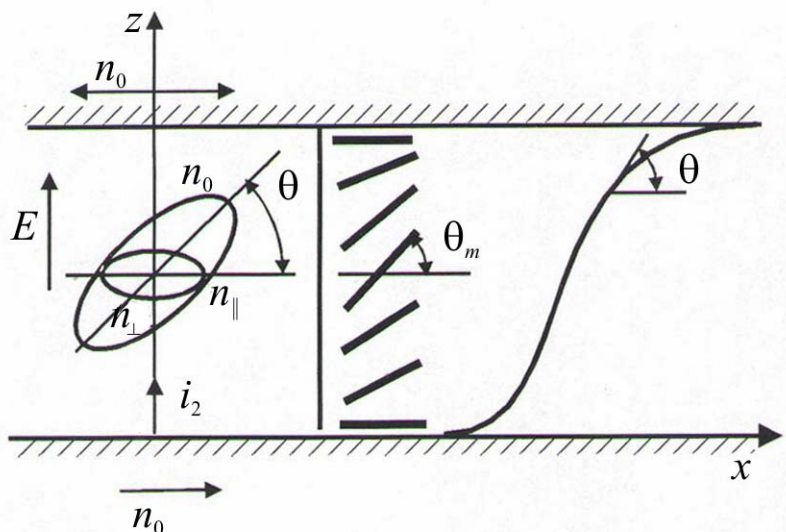


Рис. 1.9. S-Эффект и оптическая индикатриса НЖК

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi_0 \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2}, \quad (1.14)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света с учетом пропускания поляризаторов;  $\varphi_0$  – угол между осью поляризатора и начальной ориентацией молекул на подложках;  $\Delta\Phi$  – фазовая задержка между обыкновенным и необыкновенным лучами. Очевидно, что глубина модуляции (контраст) максимальна, если  $\varphi_0 = 45^\circ$ . На рис. 1.10 представлены фазовая задержка  $\Delta\Phi$  и интенсивность прошедшего через НЖК света (в скрещенных поляризаторах) в зависимости от напряжения  $V$  на ячейке.

Ясно, что двулучепреломление является основной оптической характеристикой, наблюдаемой в S-эффекте. Его значение  $\Delta n$  или разность фаз  $\Delta\Phi$  между обыкновенным и необыкновенным лучами однозначно связаны с распределением показателя преломления  $n(z)$  по толщине ячейки, причем для монохроматического света с длиной волны  $\lambda$  имеем:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi\Delta n d}{\lambda}; \quad \Delta n = \frac{1}{d} \int [n(z) - n_\perp] dz; \quad (1.15)$$

$$n(z) = n_\parallel n_\perp \left( n_\perp^2 \cos^2 \theta(z) + n_\parallel^2 \sin^2 \theta(z) \right)^{-1/2}, \quad (1.16)$$

где  $n_\parallel$ ,  $n_\perp$  в выражениях (1.15) и (1.16) – главные значения показателя преломления или главные оси эллипсоида оптической индикатрисы. Максимальное значение двулучепреломления\* дается формулой (1.17):

$$\Delta n = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \quad (1.17)$$

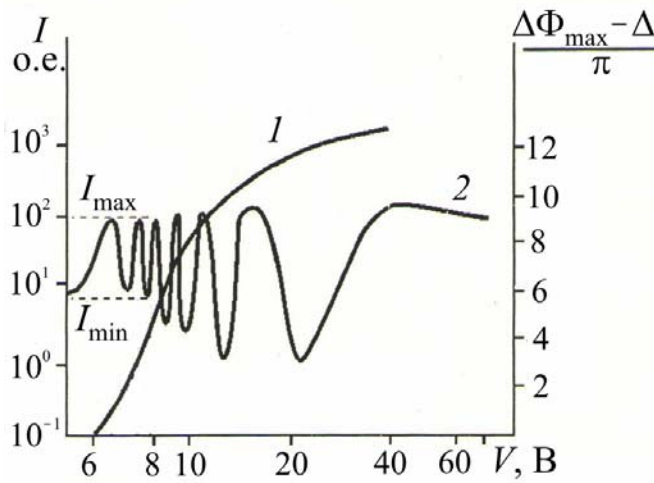


Рис. 1.10. Фазовая задержка  $\Delta\Phi$  (1) и интенсивность (2) прошедшего через НЖК света (в скрещенных поляроидах) в зависимости от напряжения  $V$  на ячейке

Значение  $\Delta n$  обычно составляет 0.15–0.3 [4], [5], поэтому зависимость  $I(V)$  при указанных толщинах слоя ЖК имеет большое число максимумов и минимумов (рис. 1.10). В работе [18] указывалось, что при фазовой задержке  $\Delta\Phi = 4\pi$  для всех исследованных ячеек на S-эффекте, наблюдается глубокий “минимум”, для которого отношение интенсивностей света  $I/I_0$  по отношению к

максимуму при  $\Delta\Phi = 3\pi$  достигает 600:1. Осциллирующий характер зависимости  $I/I_0$  используется при экспериментальном определении толщины ЖК-ячейки и также важен в определении контрастного отношения\*.

Стоит отметить, что оптическая анизотропия\* (двулучепреломление  $\Delta n$ ) ЖК довольно велика. Ее значение может достичь 0.5, что существенно выше, чем таковое для твердых кристаллов. Для сравнения, самым большим двулучепреломлением среди твердых веществ обладают кристаллы нитрата натрия, значение двулучепреломления которых составляет 0.25.

Двулучепреломляющие свойства нематиков и смектиков описываются оптической индикатрисой – вытянутым эллипсоидом вращения – с большой полуосью, равной необыкновенному показателю преломления  $n_e$  и круговым сечением с радиусом, равным  $n_o$ . Оптическая индикатриса расположена вдоль директора. Для холестериков оптическая индикатриса представляет собой сплюснутый эллипсоид с главными осями:  $n_o$ , направленной вдоль директора, и  $n_e$ , направленной вдоль оси спирали; при этом  $n_e < n_o$ .

Напомним, что при приложении внешнего воздействия, например, электрического поля, существует пороговый эффект, при котором и начинается деформация ЖК-мезофазы\*. Пороговое напряжение  $V_{пор}$  для S-эффекта составляет от долей до единиц вольт в зависимости от значения  $\Delta\epsilon$ . Полуволновое приращение напряжения  $\Delta V \lambda/2$ , соответствующее изменению на  $\pi$  фазовой задержки  $\Delta\Phi$  для видимого света

вблизи порога, может быть менее 0.1 В [25]. В экспериментах, однако, часто используется прикладываемое к ЖК-структуре напряжение на уровне 40...50 В и более. Нет ли здесь противоречия? Ведь при таких условиях возможна диссоциация молекул ЖК, вызывающая возникновение локальных областей разупорядочивания ЖК, что приводит к неуправляемой переориентации директора всей мезофазы.

- Рассмотрим конкретный пример. Пусть к системе приложено напряжение 50 В. Структура – сэндвич – состоит из ЖК-слоя, ориентирующего покрытия и проводящего покрытия, нанесенного на стеклянные подложки.

- Для определенности возьмем всего два слоя – ЖК и ориентирующее покрытие, находящееся по обе стороны ЖК-слоя. Удельное сопротивление ЖК  $\sim 10^{10} \dots 10^{11}$  Ом·см. Толщина ячейки равна 5 мкм, рабочая апертура структуры  $\sim 5$  см<sup>2</sup>.

- Подсчитаем сопротивление слоя ЖК по формуле (1.18):

$$R_{\text{ЖК}} = \frac{\rho d}{S} = \frac{10^{11} \times 5 \times 10^{-4}}{5} = 10 \times 10^6 \text{ Ом} = 10 \text{ МОм}. \quad (1.18)$$

- Пусть используется полимерный ориентирующий слой на основе фторопласта, нефоточувствительного полиимида, поливинилового спирта и т. п.

- Подсчитаем сопротивление ориентирующего покрытия по формуле (1.19). Удельное сопротивление такого слоя  $\sim 10^{13}$  Ом·см. Толщина ориентирующего покрытия в случае использования полимерных слоев составит 0.5–1 мкм, слой наносится по всей рабочей апертуре исследуемой структуры, т. е. площадь при оценке сопротивления ориентирующего слоя такая же, как и при оценке сопротивления ЖК-слоя.

$$R_{\text{ориентанта}} = \frac{\rho d}{S} = \frac{10^{13} \times 0.5 \times 10^{-4}}{5} = 100 \times 10^6 \text{ Ом} = 100 \text{ МОм}. \quad (1.19)$$

- Перераспределение напряжения на ЖК-слое дается формулой (1.20):

$$U_{\text{ЖК}} = \frac{R_{\text{ЖК}} \times U_{\text{полное}}}{R_{\text{ЖК}} + 2R_{\text{ориентанта}}} = \frac{10 \times 50}{210} = 2.35 \text{ В}. \quad (1.20)$$

- Итак, на ЖК-слое падает не все напряжение 50 В, а лишь его незначительная часть. При этом, итоговое напряжение еще меньше, так как данный расчет не учитывает перепад напряжения на границах раздела стекло – проводящее покрытие и проводящее покрытие – ориентирующий слой. Таким образом, реальное напряжение на ЖК составит именно те доли вольт, которые находятся из теоретических зависимостей и вызывают реальную деформацию оптической

индикатрисы, приводя к переориентации директора ЖК-молекул.

- Заметим, что при использовании оксидных ориентантов последние могут быть гораздо тоньше, чем возможно получить при нанесении полимерных ориентирующих слоев. Толщина оксидных ориентантов может лежать в диапазоне 40...100 нм. Оксидные ориентирующие покрытия получают, например, напылением в вакууме. Толщина полимерных ориентирующих слоев может составлять 0.1–1 мкм, что определяется технологией их нанесения при центрифугировании\*.
- Характерные времена электрооптического переключения в НЖК обычно находятся в миллисекундном диапазоне [26]. Эти времена переключения определяются следующим образом. Время включения находится как время изменения электрооптического отклика ЖК-ячейки от уровня 0.1 до уровня 0.9 его максимального значения; время выключения – от максимального значения электрооптического отклика до уровня 0.1 спада его от максимума.
- Времена включения и выключения могут быть рассчитаны из следующих выражений, описываемых формулами (1.21) и (1.22):

$$t_{\text{вкл.}} = \frac{\eta d^2}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon U^2 - \pi^2 K}; \quad (1.21)$$

$$t_{\text{выкл.}} = \frac{\eta d^2}{\pi^2 K}. \quad (1.22)$$

- Здесь  $\eta$  – эффективный коэффициент вязкости;  $U$  – полное напряжение, приложенное к структуре;  $\Delta \varepsilon$  – диэлектрическая анизотропия ЖК;  $K$  – эффективный модуль упругости;  $d$  – толщина ЖК слоя.
- Из формул (1.21)–(1.22) видно, что одним из способов повышения быстродействия ЖК является уменьшение толщины слоя и вязкости системы; последнее может быть реализовано за счет нагревания ЖК, поскольку температурная зависимость времен переключения мезофазы определяется изменением вязкости\*. Для нематиков характерна экспоненциальная зависимость вязкости от температуры [4], [6], что дается выражением (1.23):

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E(T)}{kT}, \quad (1.23)$$

- где  $E = f(T)$  – энергия активации вязкости, которая в нематиках уменьшается с ростом температуры. В расчетах достаточно часто используют значение вязкости, равное 0.01 Па·с при коэффициенте упругости 0.05–0.07 Н, напряженности электрического поля, прикладываемого к тонкопленочным ЖК-структурам (5...10 мкм),  $\sim 10^7$  В·м<sup>-1</sup>.

- Нематики используются в оптических системах с амплитудной и фазовой модуляцией. Принципы амплитудной и фазовой модуляций для нелинейных сред четко сформулированы и описаны в [13], [27]. Эффекты амплитудного типа обычно применяются в различных индикаторных и отображающих устройствах [25], [28], фазовая модуляция, впервые рассмотренная для НЖК в работах [29], [30], успешно использовалась в системах обращения волнового фронта [31]–[33] и схемах коррекции фазовых аберраций [34], [35]. Нематические ЖК-смеси нашли широкое применение в создании реклам (ЖК-табло на железнодорожных вокзалах, экраны в витринах магазинов, аптек, кинотеатров и др.), в дисплеях для калькуляторов и электронных часов, в мониторах\* настольных и портативных компьютеров.

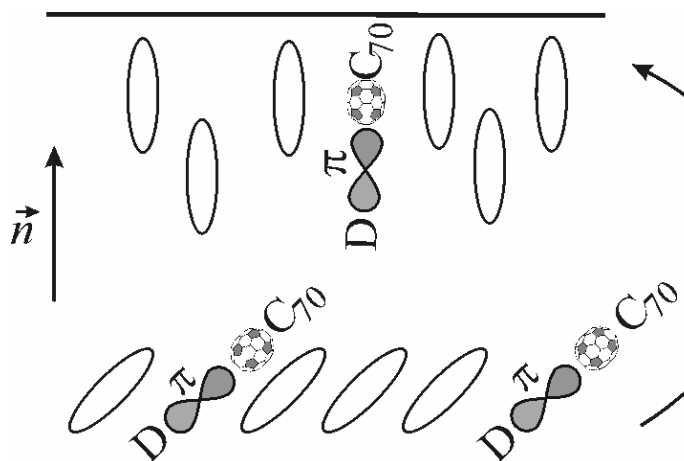
### **О возможности оптимизации временных параметров нематических ЖК-ячеек при использовании фоточувствительных комплексов**

- Существуют определенные способы улучшения времен переключения нематических ЖК-ячеек. Они заключаются в повышении напряжения питания и уменьшении толщины структуры, а также в применении ряда методических усовершенствований, в частности, определенным выбором задержки между импульсом генерации лазера и импульсом питающего напряжения [36]. В настоящее время кроме известных способов используют физические принципы, связанные с введением в жидкий кристалл фоточувствительных компонентов, например красителей [37]. Введение красителей способствует увеличению поглощения сложной композитной системы и связанной с поглощением фотопроводимости. Как следствие, в данных структурах наблюдается фоторефрактивный\* эффект, что приводит к эффективной модуляции лазерного излучения, проходящего через жидкий кристалл, сенсibilизированный\* красителем.

- В качестве фоточувствительных компонентов могут выступать комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) [38]–[40] и фуллереном\* как сильным акцептором электронов с энергией сродства\* к электрону 2.3...2.65 эВ. Обладая повышенным дипольным моментом [41], новый комплекс приводит к увеличенной поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. Графическая схема влияния указанных комплексов на разворот ЖК-диполей, которая обсуждалась в работах [38]–[40], представлена на рис. 1.11. Физический механизм ускоренного разворота ЖК-диполей может быть связан с изменением параметра порядка\* системы при ее переходе из нематика в

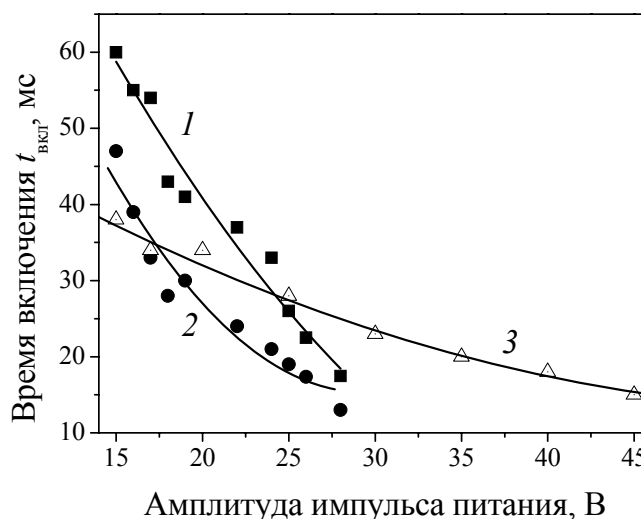
квази-смектик при введении фуллеренсодержащих комплексов.

Рис. 1.11. Возможный механизм переориентации ЖК-композиции при внешнем воздействии в случае использования комплекса с переносом заряда между органическим донором и фуллереном. В качестве акцептора показан фуллерен C<sub>70</sub>



- Времена включения и выключения нематической ЖК-ячейки с введенными фуллеренсодержащими комплексами на основе 2-циклооктиламина-5-нитропиридина (COANP) [38], [39] и полианилина (PANI) [42] представлены на рис. 1.12 и 1.13.

Рис. 1.12. Зависимость времени включения от амплитуды приложенного импульса питания для ЖК-структур с комплексами на основе молекул COANP:  
 1 – без фуллерена;  
 2 – с фуллереном C<sub>70</sub> и PANI;  
 3 – с фуллереном C<sub>60</sub>



- Как следует из анализа представленных экспериментальных данных, временные характеристики ЖК могут быть улучшены при введении фоточувствительных комплексов с переносом заряда, существенно влияющих на скорость переориентации ЖК-диполей.
- Следует отметить, что подтверждение процесса комплексообразования в указанных структурах проводилось на основе спектральных измерений (спектры поглощения, люминесценции), масс-спектроскопических\* данных, квантово-химического моделирования, нелинейно-оптических измерений светоиндуцированных эффектов в данных средах и др. [38], [41], [43]–[47].



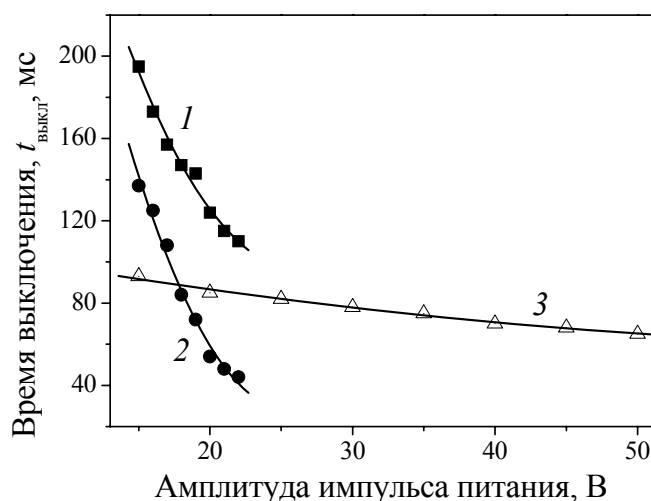


Рис. 1.13. Зависимость времени выключения от амплитуды импульса питания для ЖК-структур с комплексами на основе молекул COANP:  
 1 – без фуллерена;  
 2 – с фуллереном  $C_{70}$  и PANI;  
 3 – с фуллереном  $C_{60}$

- Обращает на себя внимание тот факт, что процесс структурирования ЖК при введении нанообъектов (например, фуллеренов), является временным процессом, установление термодинамического равновесия с новым параметром порядка, более низкой температурой фазового перехода, новой поляризацией системы, осуществляется за несколько суток, после чего возможно еще более повысить быстрдействие переключения электрооптического отклика ЖК, доведя времена включения и выключения до долей миллисекунд. Данный вопрос более детально будет рассмотрен в отдельном параграфе.
- Таким образом, исследование новых жидкокристаллических материалов с различными фоточувствительными добавками и способов улучшения электрооптических характеристик указанных систем дает возможность использовать их в оптоэлектронике и лазерной технике, а также обуславливает более глубокое понимание фундаментальных процессов, протекающих в этих средах при их взаимодействии с лазерным излучением видимого и инфракрасного диапазонов спектра.

## Оптически управляемые ПВМС на основе жидких кристаллов

Одним из элементов систем корреляционной обработки информации, волоконной оптики, динамической голографии\* является светоправляемый пространственно-временной модулятор света (ПВМС). Основную функциональную нагрузку в таких модуляторах несут фоточувствительный слой и модулирующая среда. Фоточувствительный слой служит для записи оптической информации, поэтому он должен проявлять повышенную чувствительность к преобразуемому излучению; модулирующая среда должна обладать определенным электрооптическим эффектом. При этом важны такие характеристики модули-

рующего слоя, как малое значение управляющего напряжения и большое значение двулучепреломления. Как упоминалось, жидкие кристаллы являются средой, модулирующей оптическое излучение; они обладают способностью к переключению электрооптического отклика при электрическом напряжении на уровне долей вольт; их двулучепреломление существенно выше, чем у известных твердотельных матриц. Эти структуры достаточно подвижны: изменения в электрооптическом отклике ЖК регистрируются при небольших изменениях температуры, давления, электрического, светового и магнитного полей, т. е. процесс управления пространственно-временными модуляторами света может осуществляться электрическим полем, электронным лучом, светом [13], [48]. ПВМС, активированные световым сигналом, получили название оптически управляемых, либо оптически адресуемых структур.

К настоящему времени разработано довольно много типов светоправляемых ПВМС. Наиболее совершенными являются устройства, известные под названием “Фототитус” [13], [49], ПРОМ [13], [50], ПРИЗ [13], [51], ПВМС на основе структур фотопроводник–жидкий кристалл (ФП–ЖК) [13], [34], [36], [52], [53] и металл–диэлектрик–полупроводник с ЖК [13], [54]. В указанных научных публикациях приведены и основные характеристики данных типов ПВМС.

Структура “Фототитуса” представляет собой многослойную систему, состоящую из пленки аморфного селена, диэлектрического зеркала и кристалла DKDP\* (или KDP\*). Устройство способно хранить информацию в течение часа в темноте, производить сложение и вычитание изображений, инвертирование\* контраста. Однако наличие интерференционных шумов, связанных с переотражениями света в слоях структуры, затрудняет использование “Фототитуса” для когерентной обработки изображений.

Для модуляции света в структурах ПРОМ и ПРИЗ используются кубические кристаллы. Наилучшие характеристики модуляторов получены для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , хотя эксперименты проводились также с использованием кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . В модуляторе ПРОМ используется продольный электрооптический эффект\*, в системе ПРИЗ – поперечный.

Недостатками приборов “Фототитус”, ПРОМ, ПРИЗ являются низкая чувствительность\* ( $\sim 10^{-4}$  Дж·см<sup>-2</sup>), высокие напряжения питания (несколько сотен вольт). Для стирания изображения требуется сильный световой импульс. Для нормальной работы “Фототитуса” необходимо, наряду с этим, проводить охлаждение электрооптического кристалла DKDP до температуры  $\sim 55$  °С для снижения рабочего напряжения до 100 В (при комнатной температуре оно составляет  $\sim 1.8$  кВ). Дополнительно требуется вакуумирование прибора, так как

кристаллы DKDP гигроскопичны\*.

ПВМС на основе структур ФП-ЖК имеют высокую чувствительность ( $\sim 10^{-6}$ – $10^{-7}$  Дж·см $^{-2}$ ), низкие управляющие напряжения (единицы–десятки вольт). Они просты в изготовлении, обладают высокой разрешающей способностью\* и хорошими временными характеристиками. Наглядно светуправляемые ЖК-ПВМС представлены на рис. 1.14.



Рис.1.14. Общий вид ЖК-ПВМС

Традиционная конструкция ЖК-ПВМС приведена на рис.1.15.

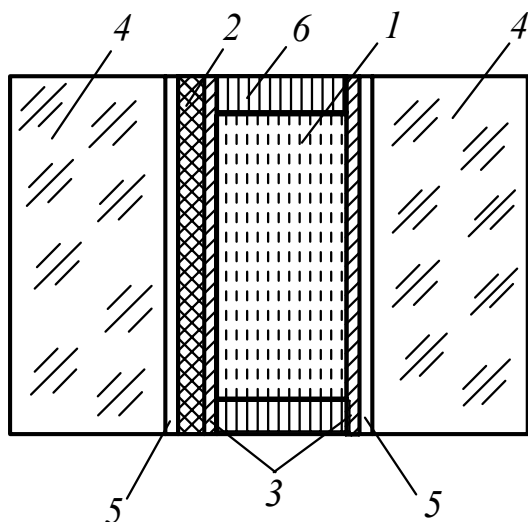


Рис. 1.15. Конструкция ЖК-ПВМС  
1 – жидкий кристалл; 2 – фотослой;  
3 – ориентирующее покрытие;  
4 – стеклянные подложки;  
5 – прозрачные проводящие электроды;  
6 – тефлоновые прокладки

Две схемы работы – “на просвет” и “на отражение” – представлены на рис. 1.16. В режиме “на отражение” считывающий свет проходит через электрооптический кристалл дважды, что приводит к увеличению вдвое разности фаз выходящего света. Отсюда вдвое уменьшаются рабочие напряжения. Однако существенным недостатком ПВМС, работающих “на отражение”, является наличие больших aberrаций\*, чем в режиме “на просвет”. Волновой фронт считывающего света искривляется при его прохождении в обоих направлениях. Отсутствие

плоскопараллельности противоположных поверхностей пластин приводит к возникновению многократных внутренних отражений. Наличие клина обуславливается появление aberrаций различного типа. Коррекция волнового фронта может быть проведена, например подбором цилиндрических корректирующих линз. В случае же устройств, работающих в режиме “на просвет”, указанные искажения отсутствуют, так как aberrации, возникающие на фронтальной поверхности, компенсируются на задней стороне структуры [13], [48].

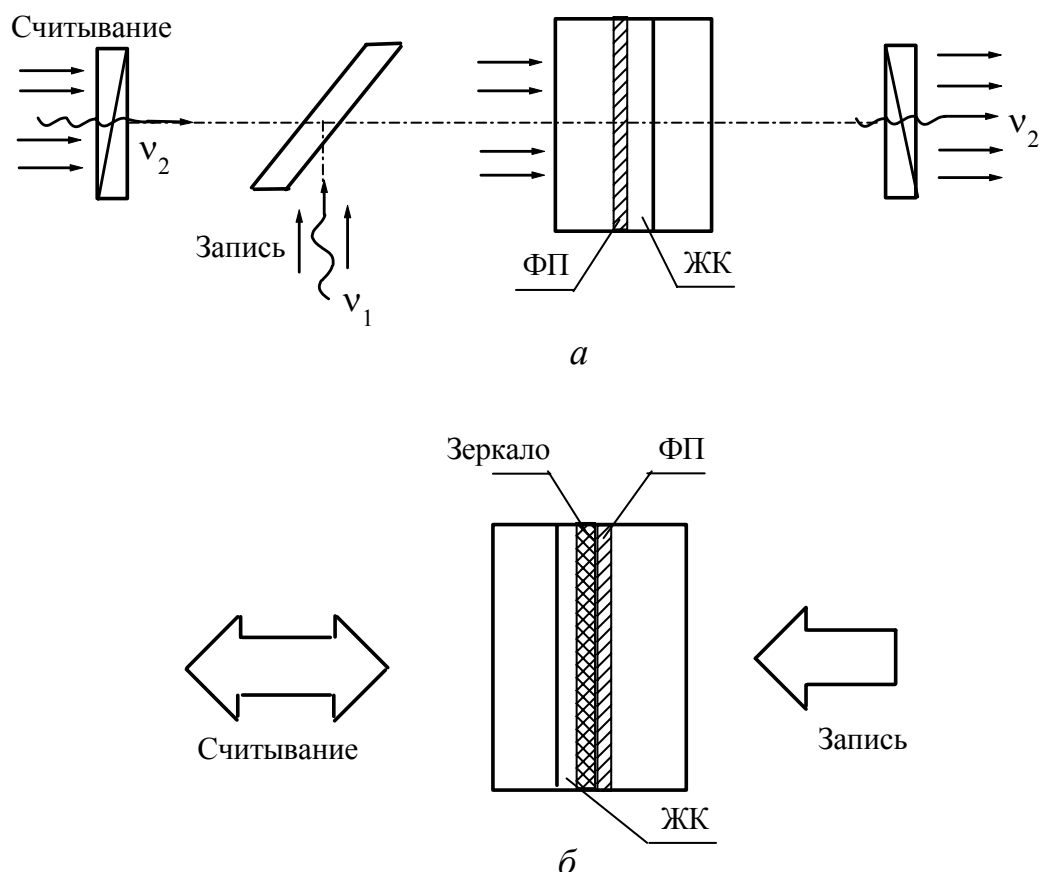


Рис. 1.16. Схемы работы ЖК-ПВМС: а – “на просвет”; б – “на отражение”

Принцип работы ЖК-ПВМС состоит в следующем [13], [52]. К прозрачным электродам прикладывается постоянное или переменное напряжение питания. Сопротивления слоев ФП и ЖК выбраны таким образом, что в отсутствие записывающего света большая часть напряжения приходится на ФП, а часть напряжения, падающего на ЖК, меньше порогового значения используемого электрооптического эффекта. При освещении фотопроводника экспонирующим излучением его проводимость (полное сопротивление) изменяется, в результате чего происходит перераспределение напряжения питания между слоями ФП и ЖК. Это приводит к возникновению электрооптического эффек-

та в слое ЖК и к модуляции считывающего излучения в соответствии с законом распределения освещенности фотопроводника. Соответствующий выбор фоточувствительных сред (ZnSe, ZnS, CdS, As<sub>10</sub>Se<sub>90</sub>, α-CdTe, α-Si:H, α-SiC:H, полиимиды и др.) [34], [36], [55]–[60] обеспечивает работу ЖК-ПВМС в широком спектральном диапазоне.

Однако временные характеристики ЖК-ПВМС с разделенными функционирующими слоями часто хуже, чем приборов, сочетающих в себе и фоточувствительные, и модулирующие свойства в одном слое, – полимер-диспергированных (о полимер-диспергированных ЖК (ПДЖК) см. далее). Как правило, приходится выбирать компромисс между повышением быстродействия и сохранением разрешения. Это обусловлено тем обстоятельством, что простым изменением геометрических параметров слоев, например, толщины модулирующей среды, невозможно решить дилемму между получением высокого быстродействия и сохранением высокого разрешения структуры ФП–ЖК. В самом деле, разрешающая способность ПВМС может быть оценена из зависимости дифракционной эффективности\* от пространственной частоты\*. Дифракционная эффективность определяется глубиной фазового рельефа и его соответствием распределению интенсивности в интерференционной решетке, создаваемой на фотослое. При записи на ПВМС решетки с синусоидальным распределением пропускания интенсивность дифракционного максимума  $i$ -го порядка  $I_i$  в соответствии с критерием, предложенным в работе [58], описывается выражением (1.24)

$$I_i = J_i^2 \frac{\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min}}{2}, \quad (1.24)$$

где  $\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min}$  – глубина фазовой модуляции;  $J_i$  – функция Бесселя первого рода порядка  $i$ .

Глубина фазовой модуляции связана с толщиной ЖК-слоя прямопропорциональной зависимостью. Таким образом, увеличение толщины ЖК-слоя должно приводить к увеличению глубины фазовой модуляции и, следовательно, электрооптического отклика. Однако стандартным способом улучшения временных параметров структуры ФП–ЖК является уменьшение толщины электрооптического кристалла. Следовательно, решить вопрос о повышении быстродействия при сохранении высокого разрешения довольно сложно, что предполагает поиск новых путей оптимизации динамических характеристик системы ФП–ЖК.

Напомним, что динамические характеристики ЖК-ПВМС определяются как особенностями их конструкции, параметрами и физико-химической природой используемых материалов (о влиянии на быст-

родействие ЖК-ячеек фоточувствительных комплексов с переносом заряда см. предыдущий раздел), так и возможностью оптимизации свойств с помощью специфических условий работы (например, при использовании импульсного лазерного излучения для записи и считывания изображения, решетки). Как правило, исследования динамических характеристик проводятся по общепринятой проекционной [13] либо голографической [61], [62] методикам.

Кроме того, поскольку метод динамической голографии\*, применяемый для исследования динамических характеристик модуляторов, используется в сочетании с импульсным напряжением питания ПВМС, как правило, необходимо учитывать особенности переходных процессов при включении электрического поля, что ставит вопрос о простом и удобном способе расчета временных параметров системы фотопроводник–жидкий кристалл.

## **Применение операционного метода Лапласа к оценке быстродействия пространственно-временных модуляторов света**

Макроскопический подход к описанию динамических процессов, происходящих в нематических жидких кристаллах, был развит Эриксоном [21] и Лесли [63]. Согласно [21], [63], [64], временные характеристики НЖК считаются определенными полностью, если известны пространственные распределения направления преимущественной ориентации молекул  $\vec{n}$  (директора) и скорости нематической жидкости  $\vec{v}$  в каждый момент времени  $t$ . Влияние электрического и магнитного полей на разворот директора в жидком кристалле детально рассмотрено де Женом [7] и Чандрасекаром [8], изменение временных параметров процессов при различных векторных комбинациях  $\vec{n}$  и взаимодействующих полей подробно освещено в обзоре [64].

Однако теория существенно усложняется, если рассматривается слоистая структура, состоящая из элементов с различным удельным сопротивлением  $\rho$ . В этом случае наличие границы раздела слоев с различным  $\rho$  ведет к накоплению зарядов и, как следствие, к изменению временных параметров структуры в целом.

Проблема распределения поля в слоистой структуре рассматривалась рядом авторов [65]–[70]. В работе [67] кинетика процесса формирования потенциального рельефа была изучена исходя из уравнения непрерывности токов и представления о межслойной поляризации, которая состоит в накоплении заряда на границе раздела слоев с различными электропроводностью и диэлектрической проницаемостью. ПВМС рассматривался как плоский конденсатор, заполненный ФП ЖК. Однако указанный алгоритм расчета позволял легко находить

временные параметры структуры для стационарного случая и вызывал существенное усложнение расчетов при переменном напряжении.

В работе [68] была сделана попытка проанализировать стационарное распределение электрического поля в системе полимерных диэлектриков. Моделью неоднородного поля служило поле сферического конденсатора. Было проведено решение уравнения Пуассона в сферических координатах, что позволило получить пространственное распределение поля и учесть роль отрицательного объемного заряда в картине распределения поля. Однако способ оценки временных параметров структуры не был предложен. В работе [65] для согласования удельного сопротивления фотопроводника и ЖК-слоя предлагалось использовать особенности переходного процесса при включении импульса напряжения питания. Были оценены времена нарастания и спада фотоотклика системы МДП–ЖК, а также определены времена экранирования, связанные с существованием поверхностных зарядов. Однако не был рассмотрен единый механизм расчета динамических характеристик, который бы позволял достаточно корректно определять времена включения и выключения многослойных структур.

Метод Лапласа, примененный к оценке быстродействия ЖК-ПВМС [71], помогает довольно легко решать задачи, связанные с переходными процессами при включении электрических полей. Использование указанного метода исключает необходимость конкретизировать вид напряжения питания, приложенного к образцу (постоянное, синусоидальное и т. д.). Преобразования Лапласа легко согласуются с часто используемыми преобразованиями Фурье, в том смысле, что функции, преобразованные по Лапласу, представляют собой распространение на комплексную плоскость функций, преобразованных по Фурье. Рассмотрим данный метод.

#### *Метод Лапласа*

Изменение во времени распределения внешнего поля в многослойной структуре определяет динамические характеристики процесса пространственной модуляции лазерного излучения в пространственно-временном модуляторе света [13], [66]. Очевидно, что измерения импульса тока либо напряжения, поступающего на вход измерительной цепи и повторяющего ход тока, который возникает при движении носителей через ПВМС, дают информацию о переходных процессах в структуре ФП–ЖК и определяют времена включения и выключения последней. Применим операционные преобразования Лапласа к решению задач, связанных с переходными процессами, происходящими на границе раздела ФП–ЖК-структур с разным значением  $\rho$ .

На рис. 1.17 представлена соответствующая эквивалентная электрическая схема.

Рассмотрим поведение системы в моменты времени до и после включения записывающего света, т. е.  $t < t_0$  и  $t \geq t_0$ , где  $t_0$  соответствует моменту включения записывающего света.

Случай  $t < t_0$  реализуется при отсутствии воздействия на фотослой записывающего излучения. Перераспределение напряжения на слоях происходит следующим образом, определяемым формулой (1.25):

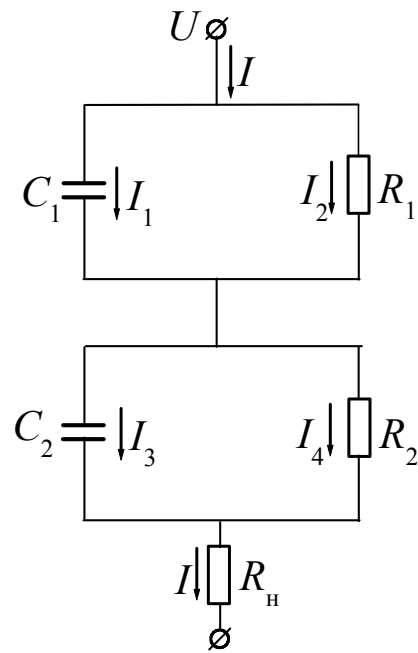


Рис. 1.17. Эквивалентная электрическая схема, соответствующая структуре ФП-ЖК с модуляцией проходящего света.

$$U_1 = \frac{U_0 R_1}{R_1 + R_{20} + R_f}; U_2 = \frac{U_0 R_{20}}{R_1 + R_{20} + R_f}, \quad (1.25)$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – напряжения на ЖК и ФП соответственно;  $U_0$  – амплитуда импульса напряжения питания ПВМС;  $R_1$  – сопротивление ЖК-слоя;  $R_{20}$  – темновое сопротивление фотослоя;  $R_n$  – сопротивление нагрузки.

В момент  $t \geq t_0$  воздействие освещения ведет к фотогенерации носителей в полупроводнике, что вызывает изменение удельного сопротивления  $\rho$ . Это приводит к изменению сопротивления фотослоя на величину, описываемую выражением (1.26), где величина  $R_2$  определена выражением (1.27):

$$\delta R = R_{20} - R_2, \quad (1.26)$$

то есть

$$R_2 = \begin{cases} R_{20}, & t < t_0; \\ R_2 < R_{20}, & t \geq t_0. \end{cases} \quad (1.27)$$



Тогда система уравнений для токов и напряжений будет иметь вид, определяемый формулой (1.28):

$$\begin{cases} I = I_1 + I_2 = I_3 + I_4; \\ U_0 = I_2 R_1 + I_4 R_2 + I R_i; \\ I_2 R_1 = U_1 + \frac{1}{C_1} \int_0^t I_1 dt; \\ I_4 R_2 = U_2 + \frac{1}{C_2} \int_0^t I_3 dt, \end{cases} \quad (1.28)$$

где  $I_1$ – $I_4$  – токи, показанные на рис. 1.17,  $C_1$  и  $C_2$  – емкости слоев ЖК и ФП соответственно.

После преобразования по Лапласу [72] система уравнений (1.28) примет вид системы, описываемой выражением (1.29):

$$\begin{cases} \bar{I} = \bar{I}_1 + \bar{I}_2 = \bar{I}_3 + \bar{I}_4; \\ \frac{U_0}{p} = \bar{I}_2 R_1 + \bar{I}_4 R_2 + \bar{I} R_i; \\ \bar{I}_2 R_1 = \frac{U_1}{p} + \frac{1}{p C_1} \bar{I}_1; \\ \bar{I}_4 R_2 = \frac{U_2}{p} + \frac{1}{p C_2} \bar{I}_3. \end{cases} \quad (1.29)$$

Выразив величину тока  $\bar{I}$  через параметры системы (1.29), и с учетом выражений (1.25) и (1.27) после упрощений получим формулу (1.30) для тока:

$$\bar{I} = \frac{U_0 (ap^2 + b_0 p + c)}{p (ap^2 + bp + c)}, \quad (1.30)$$

где  $a = R_H R_1 R_2 C_1 C_2$ ;  $b_0 = R_1 (R_2 C_1 + R_2 C_2) + R_H (R_1 C_1 + R_2 C_2)$ ;  
 $b = R_1 R_2 (C_1 + C_2) + R_H (R_1 C_1 + R_2 C_2)$ ;  $c = R_1 + R_2 + R_H$ .

Применив теорему разложения Хевисайда в виде выражения (1.31):

$$I(t) = \frac{V(0)}{W(0)} + \sum_{i=1}^n \frac{V(p_i)}{p_i W'(p_i)} e^{p_i t}, \quad (1.31)$$

где  $W'(p_i) = \left. \frac{dW}{dp} \right|_{p=p_i}$ , а  $p_i$  – корни уравнения  $W(p) = 0$ , и, приняв во внимание, что  $R_H \ll R_1$  и  $R_2$ , получим формулу (1.32) для тока:

$$I(t) = \frac{U_0}{c} + \frac{1}{m} \frac{U_0}{c_0} \delta R \left[ R_1 C_1 e^{-\frac{m}{a} t} - \frac{m}{R_1 + R_2} e^{-\frac{R_1 + R_2}{m} t} \right] \quad (1.32)$$

где  $c_0 = R_1 + R_2 + R_H$ ,  $m = R_1 R_2 (C_1 + C_2) + R_H (R_1 C_1 + R_2 C_2)$ .

Величины, обратные стоящим в показателях экспонент перед сомножителем  $t$ , могут быть сопоставлены с временами включения  $t_{\text{вкл}}$  и выключения  $t_{\text{выкл}}$  фотоотклика слоистой структуры. При замене буквенных обозначений электрофизическими переменными в омах и фарадах время в секундах может быть записано как дается формулами (1.33) и (1.34):

$$t_{\text{вкл.}} = \frac{a}{m} = \frac{R_H R_1 R_2 C_1 C_2}{R_1 R_2 (C_1 + C_2) + R_H (R_1 C_1 + R_2 C_2)}; \quad (1.33)$$

$$t_{\text{выкл.}} = \frac{m}{R_1 + R_2} = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2) + R_H (R_1 C_1 + R_2 C_2)}{R_1 + R_2}. \quad (1.34)$$

Развитые модельные представления позволили получить оценки быстродействия ПВМС с различными фотослоями.

При расчете с использованием операционного метода сделано допущение, что емкости слоев примерно одинаковы и составляют (по значению  $C_{\text{ЖК}}$ )  $10^{-8}$  Ф при апертуре ПВМС  $\sim 10$  см<sup>2</sup> и толщинах слоев: ЖК – 3...5 мкм, ФП – 1...2 мкм. Удельное сопротивление  $\rho_{\text{ЖК}} = 10^{11}$  Ом·см,  $\rho_{\text{ФП}} = 10^{11} \dots 10^{13}$  Ом·см – в зависимости от типа фотопроводника. Сопротивление нагрузки  $R_H = 10^4$  Ом.

Выбор сопротивления нагрузки определялся следующим соображением: значение сопротивления  $R_H = 10^4$  Ом было много меньше  $R_{\text{ЖК}}$  и  $R_{\text{ФП}}$ , чтобы существенного не влиять на работу ПВМС. В самом деле, при  $R_H$  порядка нескольких сотен кОм (что может быть сравнимо с внутренним сопротивлением ПВМС) фотоотклик модулятора был несущественным и составлял  $\sim 1.25 \cdot 10^{-7}$  А, что идентично значению темнового тока фотослоя. Всплеск фототока порядка  $10^{-5}$  А регистрировался при  $R_H < 35$  кОм и оставался практически без изменений до  $R_H \sim 10$  кОм. Контрольные измерения фототока проводились согласно методике, описанной в [73].

Результаты расчета времени включения и выключения модуляторов на основе халькогенидного стеклообразного полупроводника, ZnSe и полиимидов представлены в таблице 1. Здесь же приведены экспериментальные значения временных параметров указанных структур. Следует также отметить, что на динамические характеристики ЖК-ПВМС существенное влияют ориентирующие покрытия с различными физи-

ко-химическими свойствами [78], [79].

Как видно из табл. 1.1, теоретические представления хорошо согласуются с экспериментальными данными. Анализ указанного соответствия показал преимущества применения импульсной записи для ЖК-ПВМС в сочетании с импульсным питанием. Импульсный режим питания модуляторов позволяет реализовать малые времена включения, что существенно улучшает быстродействие приборов при их использовании в системах когерентно-оптической обработки информации.

Таблица 1.1. Временные характеристики ЖК-ПВМС

Тип ФП	Экспериментальные данные					Расчетные данные		
	Режим питания	Режим засветки		Время, мс		Литературный источник	Время, мс	
		Длина волны, мкм		включения	выключения		включения	выключения
		записи	считывания					
ХСП	Постоянный	Непрерывный		140	600	[74]	100	700
		0.45...0.5	0.632					
ZnSe поликристаллический	То же	Непрерывный		20	–	[75]		
		0.48	0.63					
ZnSe поликристаллический	Импульсный	Импульсный		7...10	100	[71]	3	100
		0.53	0.63					
ZnSe монокристаллический	То же	Импульсный		3...5	50	[71]		
		Белый свет	0.63					
Полиимид (полимер)	Постоянный	Импульсный		20	600	[76]		
		0.53	0.63					
Полиимид (полимер)	Импульсный	Импульсный		5	300	[77]	5	1000
		0.53	0.63					
Полиимид (полимер)	То же	Импульсный		0.5	10	[71]		
		0.53	0.63					

Обращает на себя внимание некоторое отличие времени выключения полимерных модуляторов, полученного с помощью теоретического расчета от аналогичного в экспериментальных исследованиях. Пример разрешения данного несоответствия приведен в работе [80], где было предложено ввести понятие “кажущееся” значения диэлектрической проницаемости среды. Это связано с формированием приэлектродных двойных слоев, отличающихся от объема среды удельным сопротивлением и концентрацией носителей заряда. Использование понятия “кажущегося” значения диэлектрической проницаемости [80], допускающего в области накопления зарядов изменение диэлектриче-

ской проницаемости на несколько порядков, позволяет получить удовлетворительное соответствие значений временных параметров фотоотклика, полученных методом Лапласа, с экспериментальными параметрами.

Таким образом, рассмотрена методика определения временных параметров слоистой структуры, которая хорошо согласуется с экспериментальными результатами, удобна в обращении и позволяет быстро оценить быстродействие создаваемых приборов. Методика применима для расчетов на ЭВМ в системах обработки сигналов в реальном времени.

## **Полимер-диспергированные жидкокристаллические структуры**

Перспективность исследования и дальнейшего использования электрооптических структур, в которых в полимерную матрицу диспергированы капли жидкого кристалла размером  $0.1 \dots 1$  мкм, – бесспорна [28], [46], [81]–[89]. Это определяется, во-первых, тем обстоятельством, что подобные системы сохраняют ряд свойств полимерной матрицы, в частности, пленкообразующую способность и высокую механическую прочность, и, во-вторых, сочетают в себе уникальные электрооптические свойства жидкокристаллической мезофазы. Данные системы позволяют работать без поляризационных устройств, что существенно увеличивает яркость дисплеев, имеют быстрые времена переключения; в них отсутствуют требования к ориентирующим поверхностям, легко решаются проблемы порога и гистерезиса.

Управление ячеек на основе полимер-диспергированного жидкого кристалла (ПДЖК), представленное на рис.1.18, заключается в следующем [28].

Подбирается жидкий кристалл, в данном случае нематик, показатель преломления которого для обыкновенного луча  $n_0$  близок к показателю преломления полимерной матрицы  $n_p$ . В исходном состоянии вследствие произвольной ориентации директора жидкого кристалла на границе – капля ЖК-полимер существует градиент показателя преломления, что вызывает сильное рассеяние света таким композитом. При приложении электрического поля или светового сигнала для света, распространяющегося нормально к поверхности ячейки ( $n_0 \cong n_p$ ), градиенты показателей преломления очень малы, директор жидкого кристалла ориентируется по полю либо по направлению электрического вектора световой волны, рассеяния не происходит, система просветляется. Равенству показателей преломления способствует и тот факт, что при интенсивном световом или электрическом воздействии происходит нагрев жидкого кристалла [84] вплоть до его перехода в

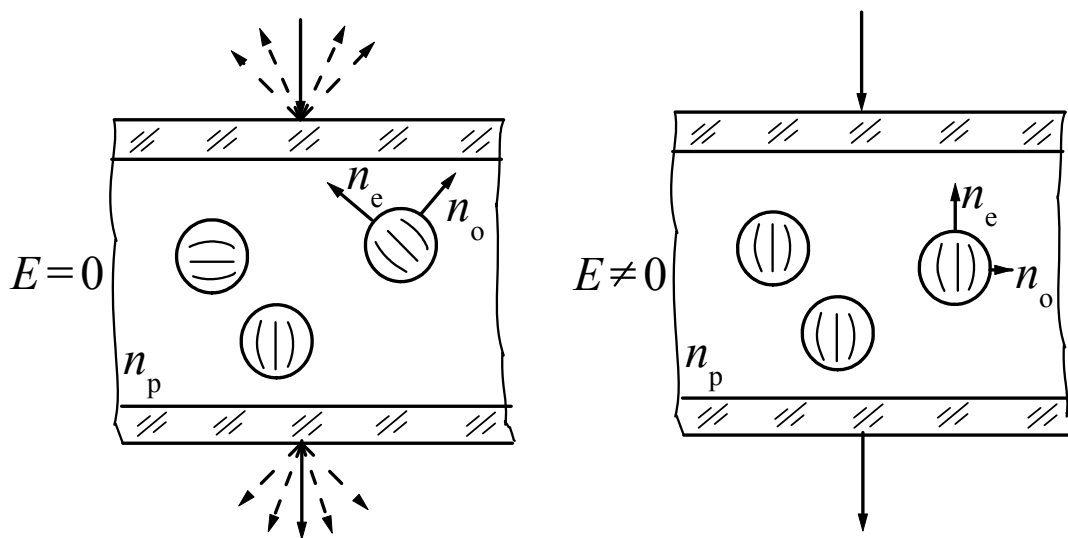


Рис. 1.18. Схема, иллюстрирующая работу полимер-диспергированной жидкокристаллической ячейки при отсутствии внешнего воздействия и при его включении

изотропное состояние. При снятии электрического или светового воздействия композит возвращается в исходное, рассеивающее, состояние. Заметим, что размер капель ЖК в полимерной матрице может варьироваться в достаточно широком диапазоне, от 0.1 до 20 мкм; концентрация ЖК в полимере может достигать до 35...40 %.

В последнее время для эффективного управления пропусканием и динамическими характеристиками жидкокристаллических [90], [91], полимерных [92]–[97] и полимер-диспергированных ЖК-систем [38], [39], [88], [89], [98] используется дополнительное введение фуллереновых кластеров, что позволяет не только регулировать пороги лазерного воздействия, но и существенно ослаблять лазерное излучение в данных структурах. Для жидкокристаллических систем с фуллеренами без введения полимерной основы при использовании их в качестве ограничителей\* порог ограничения был установлен на уровне  $\leq 0.09$  Дж·см<sup>-2</sup>, а при использовании резонансных нелинейностей нематохиральных жидких кристаллов данный параметр составил  $10^{-6}$  Дж·см<sup>-2</sup>. Таким образом, жидкокристаллические системы с фуллеренами, в том числе и полимер-диспергированные, при таком низком уровне порога ограничения (безопасной для глаз считается плотность энергии  $\sim 10^{-7}$  Дж·см<sup>-2</sup>) можно использовать для защиты глаз человека от воздействия лазерного излучения.

Рассмотрим, для примера, эффект ограничения лазерного излучения в ПДЖК-структурах на основе полиимидов и поливинилового спирта. Структуры указанного состава при введении фуллереновой до-

бавки изучены в работах [46], [99]. В качестве объектов исследования готовилась исходная диспергированная смесь при тщательном перемешивании полимера и нематика в соотношении 3:2 до получения однородной эмульсии. Мелкодисперсный порошок фуллерена (смесь  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) либо добавлялся в исходный жидкий кристалл, либо вводился в тетрахлорэтан при приготовлении раствора фоточувствительного полиимида. Полученная эмульсия выливалась на подложку с калиброванными спейсерами и подсыхала для удаления растворителя. Толщина образцов составляла 10 мкм. Размер капель нематика в полимерной матрице 2...3 мкм. В качестве нематика были использованы стандартные ЖК-составы отечественного и зарубежного производства: ЖК999, ЖК1289 и E7(BDH). В качестве полимерной основы применялись составы: 3 и 6.5 %-ые растворы полиимида 6В в тетрахлорэтаноле и 10 %-ый водный раствор поливинилового спирта. Схема экспериментальной установки для изучения нелинейного пропускания аналогична описанной в работах [95], [100] и представлена на рис. 1.19.

В качестве источника облучения использовалась вторая гармоника импульсного неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм). Диаметр пятна излучения на образце составлял  $\sim 3...3.5$  мм. Интенсивность излучения варьировалась калиброванными светофильтрами. В эксперименте безразмерный параметр  $k^*R$  (где  $k^* = 2\pi n_p / \lambda$ , а  $R$  – радиус капель) находился в диапазоне 96...104, т. е.  $k^*R \gg 1$ , и по классификации [28] реализовывался режим аномальной дифракции для “оптически мягких” капель.

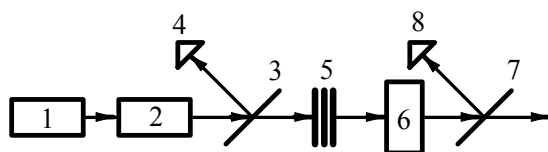


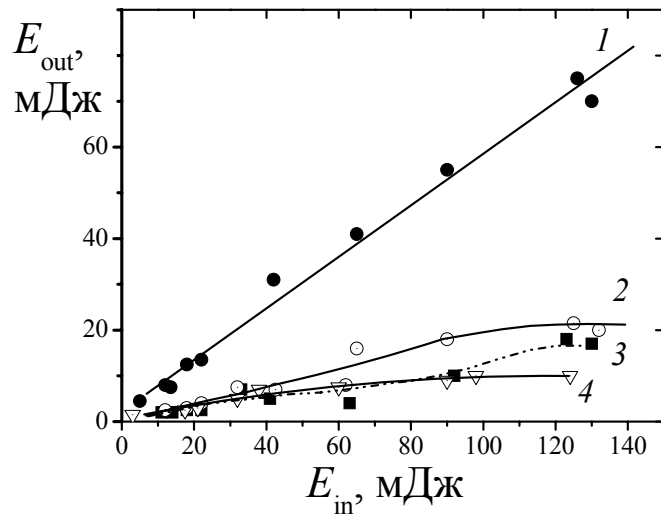
Рис. 1.19. Схема экспериментальной установки для исследования оптического ограничения:

- 1 – импульсный Nd-YAG-лазер;
- 2 – преобразователь во вторую гармонику;
- 3, 7 – делители пучка;
- 4, 8 – фотодиоды;
- 5 – светофильтры;
- 6 – тестируемый образец

Основные результаты экспериментов представлены на рис. 1.20. Установлено, что под воздействием лазерного излучения миллиджоульного диапазона происходит ослабление энергии лазерного излучения по крайней мере в 10–15 раз для всех образцов с фуллеренами.

Рис. 1.20. Зависимость энергии излучения на выходе образцов ( $E_{out}$ ) от значений энергии излучения на входе ( $E_{in}$ ).

1 – структура на основе 3 % полиимида 6В и ЖК999 без фуллерена;  
 2 – фуллеренсодержащая структура на основе 6.5 % полиимида 6В и ЖК999;  
 3 – фуллеренсодержащая структура на основе 3% полиимида 6В и ЖК999;  
 4 – фуллеренсодержащая структура на основе ПВС и ЖК Е7



В общем случае принцип оптического ограничения для сред с фуллеренами обусловлен эффектом обратного насыщенного поглощения (*reverse saturable absorption, RSA*) [101], проявляющегося в том, что при поглощении молекулой  $C_{60}$  или  $C_{70}$  кванта света с  $\lambda = 532$  нм образуется молекула в возбужденном состоянии с сечением поглощения\*, бóльшим, чем сечение поглощения для невозбужденной молекулы [44], [95], [101]. Если длительность светового импульса больше, чем время перехода из синглетного\* состояния в триплетное\* (данное время составляет  $\sim 1.2$  нс), то триплетное метастабильное состояние выступает как накопитель возбужденных молекул и RSA-эффект реализуется при переходах  $T_n \rightarrow T_1$ . Если выполняется обратное временное соотношение, т. е. длительность светового импульса меньше времени синглет-триплетной интерконверсии, то RSA осуществляется при переходах  $S_n \rightarrow S_1$ . Поглощение увеличивается с ростом интенсивности лазерного излучения из-за увеличения заселенности возбужденных состояний. Заметим, что для жидких кристаллов в данном случае существуют некие особенности, связанные с тем, что на процесс нелинейного поглощения сильно влияет двухфотонное поглощение в жидкокристаллической мезофазе (чистые жидкие кристаллы поглощают в синей и ультрафиолетовой областях спектра) под действием излучения видимого диапазона и при наносекундных длительностях импульса излучения, причем соотношение сечений поглощения возбужденного и основного состояний составляет  $\sim 3 \cdot 10^5$  [102]. В экспериментах, результаты которых представлены на рис. 1.20, регистрировалось увеличение поглощения в фуллеренсодержащих образцах с увеличением интенсивности засветки, что не противоречит механизму RSA, однако определенную роль сыграло и поглощение комплексов с

переносом заряда (КПЗ) между донорным фрагментом молекулы полиимида (трифениламино) и фуллереном. Действительно, облучение светом с длиной волны 532 нм способно было возбудить КПЗ, для которых соблюдается известное соотношение [103], определяемое формулой (1.35):

$$h\nu_{\text{КПЗ}} \approx I_d - E_a - \Delta W. \quad (1.35)$$

Здесь  $h\nu_{\text{КПЗ}}$  – энергия кванта света, возбуждающего КПЗ;  $I_d$  – потенциал ионизации донора;  $E_a$  – энергия сродства к электрону акцептора;  $\Delta W$  – энергия поляризации связей. Тогда, например для системы полиимид 6В–фуллерен  $C_{70}$ :  $I_d = 6.5$  эВ (для трифениламина),  $E_a = 2.65$  эВ (для фуллерена),  $\Delta W \approx 1.5$  эВ и  $h\nu_{\text{КПЗ}} \approx 2.35$  эВ, что близко к длине волны излучения используемого лазерного источника.

Фуллеренсодержащие комплексы обладают сечением поглощения с возбужденного состояния, существенно превышающим таковое для невозбужденного состояния системы. На примере КПЗ полиимид–фуллерен рассчитаем отличие в указанных величинах. Методика расчета основывается на логическом построении, приведенном в работах [104], [105].

В общем случае коэффициент поглощения структуры описывается формулой (1.36):

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (1.36)$$

где  $\alpha_0 = \sigma_0 N_0$  и  $\beta$  – линейный и нелинейный коэффициенты поглощения.

Для случая трехуровневой системы справедливо выражение (1.37):

$$\alpha = \frac{\sigma_0 N_0}{1 + I/I_0} \left( 1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{I/I_1}{1 + I/I_1} \right), \quad (1.37)$$

где  $\gamma_1, \gamma_2$  – скорости релаксации первого и второго возбужденных уровней;  $I_0 = \gamma_1/\sigma_0$ ,  $I_1 = \gamma_2/\sigma_{\text{ex}}$  – интенсивности насыщения по переходам 0–1 и 1–2 ( $\sigma_0, \sigma_{\text{ex}}$  – сечения поглощения на переходе 0–1 и 1–2);  $\gamma_1 = \Delta E_{10}/\tau_{10}$ ,  $\gamma_2 = \Delta E_{21}/\tau_{21}$  ( $\Delta E_{10} = E_1 - E_0$ ,  $\Delta E_{21} = E_2 - E_1$ ).

Из соотношений (1.36) и (1.37) получим систему уравнений (1.38):



$$\begin{cases} \alpha_0 = \frac{\sigma_0 N_0}{1 + I/I_0} \\ \beta = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{\sigma_0 N_0}{(1 + I/I_0)(1 + I/I_1)I_1} \end{cases} \quad (1.38)$$

Используя приведенные выражения, определим отношение между  $\sigma_{ex}$  и  $\sigma_0$ , что может быть представлено формулой (1.39):

$$\frac{\sigma_{ex}}{\sigma_0} = \frac{\Delta E_{21}}{\Delta E_{10}} \frac{\tau_{10}}{\tau_{21}} \frac{I_0}{I_1}. \quad (1.39)$$

Из уравнения системы (1.38) для  $\beta$  определим отношение интенсивностей, определяемое формулой (1.40):

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{\gamma_2 N_0 - \beta I(I_1 + I)}{\beta I_1(I_1 + I)}. \quad (1.40)$$

С учетом, что  $\gamma_2 N_0 \gg (I_1 + I)\beta I$ , получим формулу (1.41):

$$\frac{\sigma_{ex}}{\sigma_0} \approx \frac{\Delta E_{21}}{\Delta E_{10}} \frac{\tau_{10}}{\tau_{21}} \frac{\gamma_2 N_0}{(I_1 + I)\beta I_1}. \quad (1.41)$$

Полученное выражение (1.41) представляет собой соотношение сечений поглощения возбужденного и основного состояний в предположении, что  $\sigma_{ex}^S \cong \sigma_{ex}^T$ . Сделаем оценку отношения сечений поглощения для реальной структуры полиимид–С<sub>70</sub> толщиной 5.3 мкм с начальным пропусканием  $T = 23\%$ . В этом случае  $\alpha_0 = 2773 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см Вт}^{-1}$  при  $I = 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  (облучение структуры производилось второй гармоникой Nd-лазера;  $N_0 \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  – для полиимида). Получим по крайней мере 10-кратное превышение значения сечения поглощения возбужденного состояния по сравнению с соответствующим значением сечения поглощения основного состояния. Данный анализ проведен с учетом того, что времена переходов  $\tau_{10}$  и  $\tau_{21}$  отличаются на несколько порядков (значения времен переходов чистого фуллера приведены в приложении к учебному пособию в трактовке термина “фуллерен”).

Проведенные исследования подтверждают перспективность использования фуллеренсодержащих ПДЖК в качестве лазерных затворов, ограничивающих мощность лазерного излучения в диапазоне  $\leq 0.3 \dots 0.4 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ . Заметим, что этот диапазон может быть расширен в ту и в другую сторону при дополнительном электрическом управлении подобными структурами за счет пороговой переориентации директора жидкого кристалла в электрическом поле при переходе Фредерикса [4]–[7].

Следует подчеркнуть, что в общем случае яркое проявление нелинейного оптического поглощения в фуллеренсодержащих ПДЖК связано (наряду с механизмом RSA и комплексобразованием) с реализацией двухфотонного поглощения в жидкокристаллических композициях, со светоиндуцированным рассеянием, а также обусловлено процессом переориентирования жидкокристаллических диполей под действием электрического вектора световой волны.

Кроме рассмотренного эффекта ограничения оптического излучения в системах ПДЖК последние могут быть использованы для построения бистабильных оптических переключателей, модуляторов света ИК-диапазона (например, за счет проведения сенсibilизации полимерной матрицы и образования комплексов с переносом заряда между органическим донором и сенсibilизатором), для регистрации акустических волн, для записи и хранения голограмм [106]–[109]. Диапазон областей использования ПДЖК в настоящее время достаточно многообразен и постоянно расширяется как в связи с созданием новых жидкокристаллических и полимерных составов, так и в связи с усовершенствованием технологии их обработки.

Не последнюю роль в активном применении ПДЖК играет использование нанообъектов, в том числе наноразмерных капель ЖК [86]. Показано, что введение капель ЖК с линейным размером  $\sim 100$  нм существенно изменяет параметр порядка композита и может привести к более эффективной электрооптической модуляции света полученными структурами. Более того, в силу своих уникальных оптических и нелинейных оптических свойств жидкие кристаллы и устройства на их основе нашли широкое применение в лазерной физике. Достигнутые в нематических жидких кристаллах, сенсibilизированных, например красителем метиловым красным, а также в ЖК, сенсibilизированных углеродными одностенными нанотрубками\*, гигантские нелинейности (на уровне  $n_2 \sim 10 \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ ) намного превышают таковые для всех известных материалов нелинейной лазерной физики.

Сравнительное исследование влияния сенсibilизации ЖК фуллеренами и углеродными нанотрубками показало, что данный эффект сильнее для нанотрубок, однако их растворимость в жидком кристалле очень низкая. В настоящее время удалось достичь соотношения: одна нанотрубка на тысячу молекул жидкого кристалла.

Однако проблема остается открытой и требует проведения систематических исследований по синтезу новых классов ЖК и микроскопического изучения изменения их параметра порядка при сенсibilизации. Гигантская нелинейность НЖК позволяет реализовать компактные устройства, работающие в очень широкой спектральной области, и для которых значения световой мощности в нано- и микроватт достаточны для проявления нелинейных эффектов. Например,

с использованием сенсibilизированной красителем метиловым красным пленки НЖК было реализовано реальное техническое устройство, защищающее глаза от лазерного излучения в очень широком динамическом диапазоне начиная с мощности в нановатт. Такая же пленка использовалась для демонстрации эффективной обработки изображений, связанной с преобразованием длин волн: было произведено сложение и вычитание изображений. Основная проблема практического использования нематических ЖК – это их относительно большая инерционность. Однако, напомним, что выбором соответствующих условий синтеза, сенсibilизации, эксплуатации, и др. время реакции может быть существенно снижено. С другой стороны, поскольку нелинейность жидких кристаллов, приводящая к изменению их показателя преломления, обусловлена переориентацией директора нематической жидкокристаллической фазы и является нерезонансной нелинейностью, то возможна реализация этого эффекта в широкой спектральной области (от видимого до инфракрасного диапазонов). Данное обстоятельство позволяет, например, преобразовывать изображение, записанное в инфракрасном свете, в видимый диапазон. Есть сообщения, показывающие, что в нематических ЖК реализована голографическая ассоциативная память на основе получения сопряженного изображения и сравнения его с объектом. Пространственное разрешение составляет  $1000 \text{ лин} \cdot \text{мм}^{-1}$ , время отклика – менее 10 мс. Сделана попытка создания нелинейного перестраиваемого фотонного кристалла (в виде двумерной планарной волноводной структуры) при заполнении полого оптического волокна жидким кристаллом для того, чтобы управлять световыми импульсами в волокне. Проведены первые исследования по использованию ЖК для телекоммуникационной длины волны 1550 нм. Таким образом, уникальные свойства жидких кристаллов открывают новые возможности их скрупулезного исследования.

## **Структурирование ЖК-систем, изменение локальной поляризуемости единицы объема среды и макрополяризация ЖК-системы в целом при введении нанобъектов**

В настоящее время достаточно скрупулезно изучаются процессы структурирования ЖК-систем при введении нанобъектов; эти процессы сопровождаются самоорганизацией ЖК с динамикой изменения ряда физических параметров: изменением температуры фазового перехода в ЖК, изменением параметра порядка системы, изменением поляризационных свойств сенсibilизированной матричной системы, а значит и быстроедействия устройств на основе

выбранных электрооптических компонентов.

Так в работах [110,111] была показана эффективность введения фуллеренов в смектические ЖК-структуры. Модель изменения внутримолекулярного порядка в смектике А представлена на рис. 1.21.

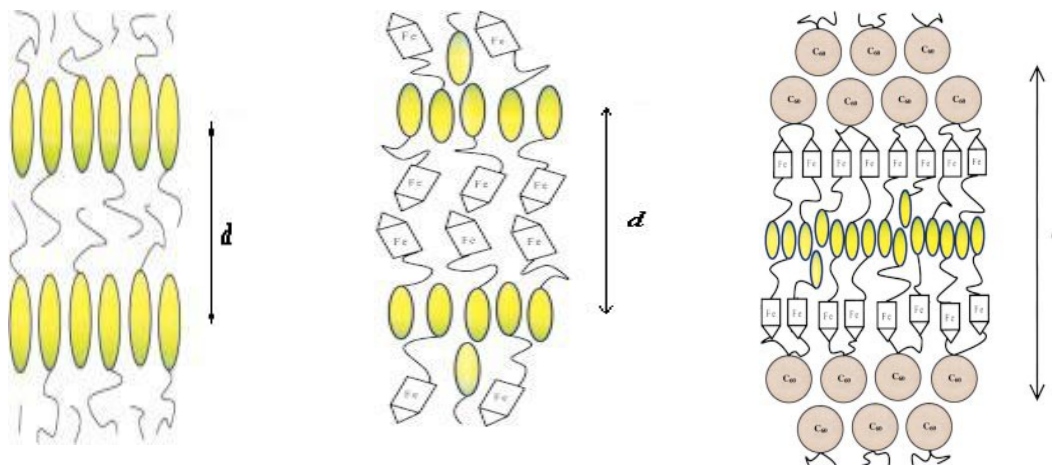


Рис.1.21. Процесс введения нанообъектов в жидкокристаллические системы на основе смектика А:  $d=32.6 \text{ \AA}$  (левый рисунок);  $d=51.6 \text{ \AA}$  (рисунок в центре);  $d=74.1 \text{ \AA}$  (правый рисунок)

Индукцированный нанообъектами процесс структурирования смектика А приводил к появлению ряда новых особенностей, характерных именно для новой композитной системы, и не являющимися следствием простого смещения свойств матричного материала и нанообъектов. Однако, оставалась проблема ориентирования смектиков и наличие дороговизны указанных смектических составов.

В работах [38-40,112-113] было предложено и изучено явление изменения свойств не смектической, а простой модельной нематической ЖК-системы при введении фуллеренов и фуллеренсодержащих комплексов с переносом заряда на основе молекул пиридинового ряда, полиимидов, полианилинов, наночастиц фталоцианинов, др., у которых величина сродства к электрону внутримолекулярного акцептора была существенно меньше, чем таковой параметр у вводимого нанообъекта. Модельное представление процесса структурирования нематика при введении нанообъектов показан на рис. 1.22. Основная идея была связана с созданием дополнительного градиента поля за счет эффективного переноса заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) и акцептором (фуллереном) с последующим разворотом ЖК-диполей вдоль сопряженной системы органический донор-фуллерен.

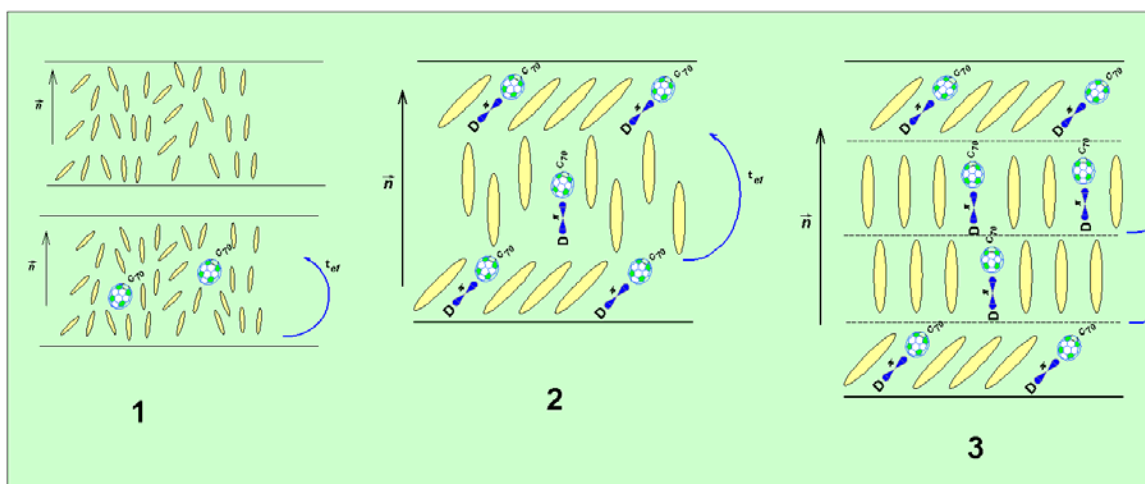


Рис.1.22. Модельное представление структурирования нематического жидкого кристалла при введении фуллеренсодержащих комплексов с переносом заряда

Самоорганизация нематика происходила за определенный временной интервал (несколько суток), сопровождалась увеличением параметра порядка [114] и изменением температуры фазового перехода с  $61^{\circ}\text{C}$  (что характерно для чистых нематических составов из класса цианобифенилов) до  $48^{\circ}\text{C}$  (что характерно для смектического состояния ЖК-вещества); более того, самоорганизация сенсibilизированного нематика вела у существенному увеличению быстродействия ЖК-ячеек на основе нового композита [38,113,115], что позволяет создавать быстродействующие переключатели и модуляторы света нового поколения. Объяснение полученным эффектам было дано в работе [115] и основывалось на существенном увеличении локальной поляризуемости единицы объема ЖК-среды при наноструктурировании.

На рис. 1.23 представлены зависимости времени включения некоторых исследованных нематических жидкокристаллических структур с фуллеренсодержащими комплексами от параметров управляющего воздействия для двух случаев: зависимости получены в отсутствие процесса самоорганизации (ячейки были сделаны сразу после приготовления ЖК-смесей) и после проявления в структурах процесса самоорганизации (ячейки были приготовлены и выдержаны при комнатной температуре в течение нескольких дней после сенсibilизации ЖК-составов).

Как следует из приведенных данных, в последнем случае происходит резкое изменение временных параметров, что сопровождается регистрацией времен включения и выключения электрооптического отклика не в милли-, а микросекундном диапазоне. Проведем качественное рассмотрение данного процесса. Рассмотрим, для примера, небольшой локальный объем нашей среды, существенно меньший длины волны излучения, падающего на данную среду.

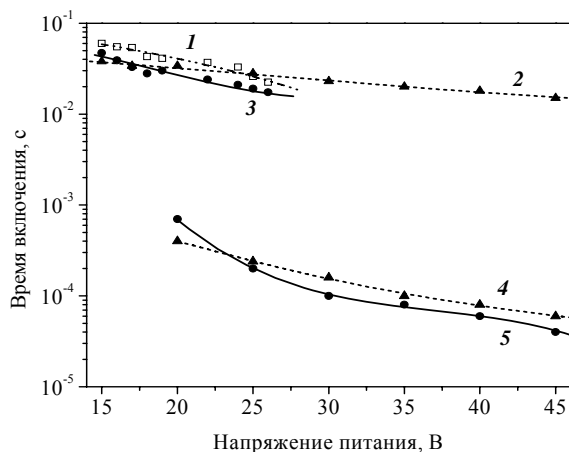


Рис.1.23. Зависимость времени включения от амплитуды импульса питания для НЖК-систем на основе: (1) — чистый COANP; (2,4) — PANI-C<sub>60</sub>; и (3,5) — COANP-C<sub>70</sub>. Исходные характеристики (1–3) и после установления процесса самоорганизации (4–5).

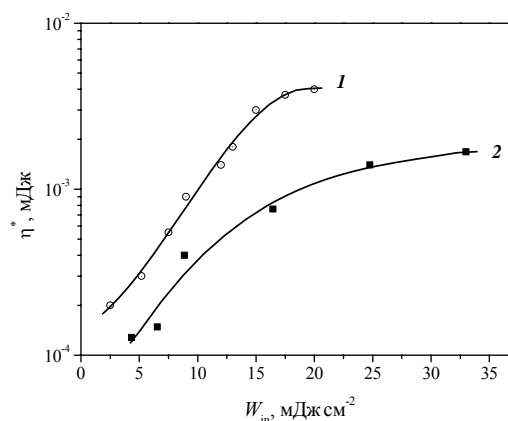
Действительно, для систем малого размера, с размерами, много меньшими оптической длины волны (532, 633 нм в большинстве экспериментов по тестированию ЖК; для сравнения, размер молекул фуллеренов составляет 0.65-0.7 нм, а размер молекул ЖК – десятки и сотни ангстремов) наиболее существенной оптической характеристикой среды является индуцированный диполь, зависимость которого от приложенного локального поля может быть выражена через дипольные поляризуемости  $\alpha^{(n)}$  [116]. В свою очередь, последние связаны пропорциональными зависимостями с нелинейными восприимчивостями  $\chi^{(n)}$  и объемом элементарной ячейки  $v$ , принятой к рассмотрению; указанные пропорциональности даются формулой (1.42):

$$\chi^{(n)} = \alpha^{(n)}/v, \quad (1.42)$$

Как было показано ранее в работе [38,115], нелинейная восприимчивость третьего порядка сенсibilизированной ЖК-системы, которая определяет изменение локальной поляризуемости единицы объема среды, в данном случае, среды на основе комплекса донорная молекула 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP) –фуллерен, проявляет существенно более высокое значение  $\chi^{(3)}$ , чем таковое можно зарегистрировать или рассчитать при анализе приведенного значения светоиндуцированного изменения показателя преломления (а значит и  $\chi^{(3)}$ ) не-сенсibilизированной структуры.

Действительно, отклик в первом порядке дифракции в условиях записи тонкой амплитудно-фазовой голограммы на структуре COANP-фуллерен-ЖК изменялся от  $2 \times 10^{-4}$  до  $3.7 \times 10^{-3}$  мДж при изменении плотности падающей энергии от 2.5 до 17.5 мДж·см<sup>-2</sup> - в наносекундном режиме. На рис.1.24 приведены соответствующие зависимости для отклика в первом порядке дифракции для структуры COANP-C<sub>70</sub>-ЖК.

Рис.1.24. Зависимость отклика в первом порядке дифракции ( $\eta^*$ ) от входной плотности энергии лазерного излучения ( $W_{in}$ ) для нематического ЖК с комплексом на основе COANP-C<sub>70</sub> (5 вес.%) при длительности лазерного импульса: (1) — 20 нс; (2) — 400 пс



Используя известное соотношение пересчета светоиндуцированного изменения показателя преломления из экспериментально измеренных значений дифракционной эффективности, приведенного в [61,117], используемую толщину пленки и диаметр пятна на образце, можно рассчитать, что светоиндуцированная величина показателя преломления в ЖК-структуре на основе COANP с фуллеренами в наносекундном диапазоне длительностей лазерного импульса изменяется от  $7.3 \times 10^{-4}$  до  $1.4 \times 10^{-3}$ . Полученное изменение показателя преломления выше значений термической составляющей  $\Delta n$ , характерной для ЖК структур ( $\sim 10^{-5}$ ).

Таким образом, учитывая полученные экспериментальные данные и взаимосвязь нелинейной восприимчивости с поляризуемостью системы, определяемую соотношением (1.42), можно предположить, что как дипольные поляризуемости локального микрообъема, так и макроскопическая поляризация системы в целом выше для случая ЖК-мезофазы с введенным фуллеренсодержащим комплексом, чем таковая для чистой ЖК-смеси. Из научных публикаций по изучению смектического состояния вещества, в том числе для полимер-диспергированных ЖК систем, известно, что поляризация\* системы обратно пропорциональна временным параметрам, то есть увеличение поляризации системы приводит к ускорению фотофизических процессов в ней, что, во многом, стимулирует малые времена переключения мезофазы. Авторы [118] на 3-х микронной ПДЖК системе со смектическим ЖК установили время нарастания отклика на уровне  $\sim 150$  мкс при амплитуде импульса питания структуры 20 В и регистрировали время включения  $\sim 40$  мкс при амплитуде импульса 40 В. Данные приведенного в работе [118] близки по величинам регистрируемых временных параметров к результатам работы [115], однако, здесь использовались структуры с толщиной в 3 раза большей, чем указывалось в публикации [118], а также исследовались нематики, а не смектики. Регистрация времен переключения в диапазоне сотен микросекунд для сенсibilизированного фуллеренсодержащими комплексами нематического ЖК, действитель-

но, приводит к квази-переходу из нематического в смектическое состояние, что не противоречит регистрируемым временным параметрам (см. рис. 1.23).

Итак, стоит заметить, что введение в нематическую ЖК-мезофазу комплекса с переносом заряда: органический донор-фуллерен, обладающего дополнительным дипольным моментом, что подтверждается данными квантово-химического расчета [41], а также, учитывая вышеприведенное модельное качественное рассмотрение указанного процесса, показывающее непротиворечивость увеличения поляризации в сенсibilизированной структуре, - способно ускорить процессы переориентации молекул в системе. Заметим, что утверждению об увеличении дипольного момента системы не противоречат результаты исследования по ограничению оптического излучения возбужденными фуллеренсодержащими структурами (рассчитанное увеличение сечения поглощения с возбужденного состояния молекул фуллеренов и систем на их основе, по сравнению с таковым для основного состояния молекул), поскольку, учитывая квадратичную зависимость между сечением поглощения и дипольным моментом, увеличение сечения поглощения напрямую можно сопоставить с увеличением дипольного момента системы. Созданию этого дополнительного момента, возможно, также способствует эффективная генерация зарядов в фотопроводящих электрооптических структурах, например, на основе пиридинов, полианилинов и полиамидов при световом воздействии, что увеличивает и эффективное разделение зарядов между донором и фуллереном, приводя к увеличению поляризации системы в целом. То есть, ориентирование ЖК происходит при дополнительном введении в объем мезофазы распределенной системы органический донор-фуллерен, имеющей повышенную поляризацию и ориентирующей директор ЖК вдоль вектора диполя комплекса, что приводит к существенному увеличению быстрого действия системы. Исследование зависимости времени включения и выключения электрооптического отклика от введенной фуллереновой добавки достаточно хорошо подтверждают указанный факт. То есть, как следует из представленных экспериментальных данных и проведенных расчетов, временные характеристики ЖК существенно сокращаются при введении фоточувствительных комплексов с переносом заряда, более сильно влияющих на скорость переориентации ЖК-диполей при самоорганизации структуры. Приготовленные из самоорганизующихся систем ячейки показали времена переключения на два порядка лучше, чем было исследовано ранее. Из миллисекундного диапазона был осуществлен переход в микросекундный интервал (десятки микросекунд при управляющем напряжении с амплитудой 50 В), что характерно именно для смектического жидкокристаллического со-



стояния вещества. Сами структурированные нанообъектами ЖК могут быть представлены следующим образом, как показано на рис. 1.25.

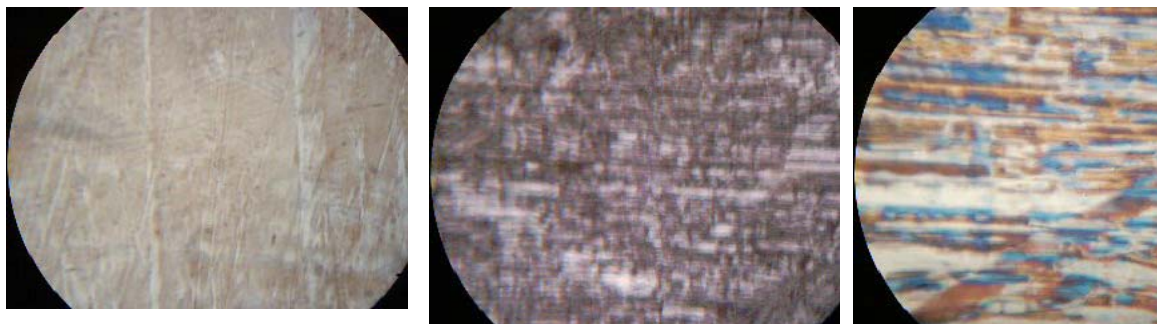


Рис.1.25. Пример структурирования ЖК при введении в чистую ЖК-мезофазу (*левый рисунок*) различных комплексов с переносом заряда на основе нанообъектов (*центральный и правый рисунки*). Размерность на рисунке: 3 мм соответствует 10 микрометрам

Более того, в обсуждаемом ряду экспериментов было установлено, что после приложения напряжения на уровне 30 В, все исследованные структуры показывают, практически, одинаковые временные параметры, что говорит о нивелировании роли органического донора и напрямую согласуется с результатами работы [119], где было теоретически показано, что при данных значениях амплитуды управляющего напряжения происходит пороговое увеличение параметра порядка системы, связанное с согласованием параметра порядка внутри капли ЖК с параметром порядка близлежащего окружения в ЖК-мезофазе.

Итак, исследование как новых жидкокристаллических материалов с различными фоточувствительными добавками, так и способов улучшения электрооптических характеристик указанных систем, дает возможность использовать их в оптоэлектронике, лазерной, медицинской и дисплейной технике, в перспективе – в солнечной энергетике, а также обуславливает более глубокое понимание фундаментальных процессов, протекающих в этих средах при их взаимодействии со светом, в том числе, с лазерным излучением. Естественно, наибольший интерес данная проблема и указанный возможный путь ее решения представляет для совершенствования работы жидкокристаллических дисплеев, где требуется превышение телевизионного стандарта, 25 Гц. Действительно, быстрота смены кадров полезна не только при работе с компьютерной графикой, но и при разработке очков для людей, страдающих косоглазием, где необходима частота функционирования электрооптической матрицы на уровне не менее 100 Гц.

### **Применение жидких кристаллов в биологии и медицине**

Биомедицинское применение ЖК находит в настоящее время все большее признание [120].

Одним из интересных и полезных применений ЖК является создание стереоскопических систем на жидких кристаллах, полезных для людей, страдающих нарушением зрения. Действительно, идея стереотелевидения на ЖК может быть реализована за счет модификации передающей телекамеры и дополнением телевизионных приемников специальными очками, стекла которых представляют собой систему с ЖК–фильтрами. Если учесть, что кадр изображения на телеэкране формируется построчно, причем так, что сначала высвечиваются нечетные строчки, а потом четные, то с помощью очков с ЖК–фильтрами можно воспроизвести ситуацию, когда, например, правый глаз видит только четные строчки, а левый – нечетные. Для этого необходимо синхронизовать включение и выключение ЖК фильтров, то есть создать возможность воспринимать изображение на экране попеременно то одним, то другим глазом, делая попеременно прозрачным то одно, то другое стекло очков с высвечиванием четных и нечетных строк.

В качестве еще одной интерпретации стереосистемы с ЖК–фильтрами может быть создание очков, стекла которых снабжены пленочными поляроидами. В этом случае одно из стекол очков будет пропускать линейно-поляризованный свет, плоскость поляризации которого перпендикулярна плоскости поляризации света, пропускаемого вторым стеклом. Стерео–эффект в этом случае будет наблюдаться при нанесении ЖК пленки на экран телевизора, что будет обеспечивать, скажем, пропускание от четных строк света одной поляризации, а от нечетных – света с другой линейной поляризацией, перпендикулярной первой.

Стоит сказать, что здесь, и в одной, и во второй реализации стереосистем с применением ЖК проблема быстрого действия ЖК–мезофазы встает на одно из первых мест.

В ряде случаев, при работе в условиях с высоким нерассеянным освещением, существуют ситуации, когда нельзя перекрывать все поле зрения оператора (пилота, космонавта, др.), в то же время необходимо перекрыть отдельные участки поля зрения. Появляется необходимость использования не одного ЖК–фильтра, а нескольких независимо управляемых фильтров. Такие фильтры могут быть выполнены в виде концентрических колец с центром в центре стекол очков или в виде полосок на стеклах очков, каждая из таких полосок при включении перекрывает только часть поля зрения глаза. Использование указанных очков позволяет оператору воспринимать бóльший объем информации, поскольку его внимание сосредотачивается только на части нужных в данный момент приборов и устраняет отвлекающее внимание на посторонние объекты.

Обращает на себя внимание возможность применения ЖК в микрофонных устройствах. Принципиальная схема устройства оптически-

го микрофона на ЖК достаточно проста. Активный элемент такого устройства представляет собой ориентированный слой нематического ЖК. Звуковые колебания создают периодические во времени деформации слоя ЖК, вызывая переориентацию ЖК–диполей и модуляцию поляризации (интенсивности) проходящего светового потока. Замечательно, что, практически, во всем температурном диапазоне существования нематической фазы акустические характеристики такого устройства не изменяются.

Стоит сказать, что наиболее эффективно и широко ЖК-устройства применяются при разработке мониторов компьютеров, экранов телевизоров, рекламных щитов и часов. Естественно, что встает проблема влияния данных устройств на человека, в частности, на зрение. В новых государственных стандартах РФ разработаны определенные требования к безопасности работы и обслуживания таких приборов. К таим стандартам относятся следующие: ГОСТ Р50948-96 «Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности» и ГОСТ Р509949-96«Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности». Данные стандарты согласуются с санитарными правилами и нормами, определенными в СанПиН 2.2.2.542-96 «Гигиенические требования к видеодисплейным терминам, персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы», а также соответствуют международным и европейским стандартам. Устанавливаются требования к двум группам визуальных параметров, а именно: первая группа определяет данные по яркости, контрасту, освещенности, углу наблюдения изображения на экране устройства, угловому размеру знака на экране; вторая группа требований определяет данные по неравномерности яркости, бликам, мельканию, расстоянию между знаками, словами, строками на экране, геометрическим и нелинейным искажениям, дрожанию изображения. Естественно, что следование каждому указанному конкретному параметру не дает полного комфорта наблюдения при работе с экраном, однако, определяющим здесь является совокупность определенных сочетаний значений основных визуальных параметров, что существенно влияет на зрительный комфорт при работе с ЖК-экранами. При этом, визуальные параметры дисплеев могут быть улучшены путем установки специальных антибликовых контрастирующих фильтров. От значения коэффициента пропускания фильтра и коэффициента зеркального отражения зависит контраст изображения на экране, интенсивность бликов от внешних источников света и заметность мельканий, что влияет на утомляемость глаз оператора, работающего с такими ЖК-экранами. Производители ЖК-мониторов вкладывают достаточно большие средства в обеспече-

ние безопасности работы с такими устройствами, производя мониторы с большой степенью защиты. Тем не менее, большинство пользователей компьютеров отмечают следующие неблагоприятные проявления зрительной усталости: покраснение глазного яблока, жжение в глазах, чувство «песка» под веками, потемнение в глазах, головокружение, слабость, повышенную утомляемость, боли в области шейных позвонков, нарушение аккомодации, снижение остроты зрения, др. Введен даже термин «компьютерный зрительный синдром», который определен американской ассоциацией оптометристов на основании опроса более 15 миллионов человек, активно использующих ЖК-устройства. Замечено, что повышенная утомляемость проявляется при вводе информации на компьютер. В связи со сказанным, пользователям компьютеров предлагается обустроить свое рабочее место таким образом, чтобы снизить проявление «компьютерного зрительного синдрома».

В заключении к данному параграфу заметим, что наиболее интенсивно ЖК для медицинских применений изучаются в следующих научных центрах РФ и ближнего зарубежья:

- 1. Иваново. Проблемная лаборатория жидких кристаллов. Руководитель лаб. Профессор Надежда Васильевна Усольцева. В 1994 г. вышла книга: Н.В. Усольцева. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново, ИвГУ, 1994. 220 с.
- 2. Институт Теоретической и Прикладной Механики СО РАН, г. Новосибирск. Занимаются Жидкокристаллическими термоиндикаторами : Визуализация невидимых ИК- и СВЧ-излучений; диагностика воспалительных очагов в медицине и ветеринарии; изготовление бытовых и медицинских термометров.
- 3. Национальная Академия Наук Беларуси, Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого, Белорусский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии. Разработали и представили новую концепцию смазки суставов, согласно которой низкое внутрисуставное трение достигается благодаря жидкокристаллическому состоянию синовиальной жидкости в зоне контакта суставных хрящей, индуцированному присутствием в ней холестерических жидких кристаллов.
- 4. Военно-медицинская Академия и институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург – для диагностики опухолей. Если нанести ЖК-вещества на какую-либо поверхность, то на ней его молекулы ориентируются определенным образом, причем если поверхность неоднородна, то на разных ее участках молекулы "выстраются" по-разному.
- 5. Множество других научных центров по России и за рубежом.

## Заключение к части I

В своей книге “Физика жидких кристаллов” французский физик-теоретик П. де Жен красноречиво написал: “Жидкие кристаллы прекрасны и загадочны, и поэтому я их люблю. Я надеюсь, что некоторые из читателей...испытают к ним то же влечение, помогут разгадать загадки и поставят новые вопросы”. Замечательные слова!

В последнее время, к сожалению, в отечественной литературе отсутствуют в достаточном количестве полные обзоры и новые учебники, в которых на уровне современных представлений рассматривались бы физические свойства жидких кристаллов и определялись возможности их использования. Немногочисленны научные публикации по изучению нелинейных оптических свойств сенсibilизированных жидких кристаллов и композитов на их основе, особенно в инфракрасном диапазоне спектра. Существуют достаточно подробные, ставшие уже классическими, работы, указанные в списке литературы к данному учебному пособию [4]–[8], [10], [13], [28], а также современные научно-технические журнальные публикации, например, [37], [86], [98]. Однако известные книги по жидкокристаллической тематике не переиздавались за последние 10–15 лет, а журнальный материал, в том числе англоязычный, не всегда доступен широкой студенческой аудитории. Кроме того, не все периодические издания можно найти через сеть Internet. Можно использовать сайты Internet-системы, например библиотеку Российского Фонда Фундаментальных Исследований (<http://elibrary.ru>) для поиска ряда журнальных статей, полезно просматривать сайт дисплейного общества (<http://www.astera.ru>), однако большинство сайтов предоставляет не полную информацию об издании, а лишь краткую аннотацию к нему, к тому же зачастую требуется определенная оплата данной услуги, что не всегда удобно пользователям, например студентам и молодым исследователям.

Автор надеется, что настоящий материал данной части учебного пособия, который, конечно, не может охватить все вопросы и проблемы, возникающие при исследовании жидких кристаллов и материалов на их основе, дает адекватное, хотя и краткое представление о структуре, электрических и оптических свойствах жидких кристаллов и показывает перспективность изучения композитных материалов на их основе. В данной части учебного пособия кратко рассмотрены вопросы использования жидких кристаллов в качестве электрически- и оптически управляемых пространственно-временных модуляторов света, ограничителей лазерного излучения, датчиков для медицинского применения и дисплейных элементов. Стоит подчеркнуть, что цитируемые источники, а также представленные опубликованные в открытой печати собственные разработки автора, не исчерпывают всю известную литературу по данному вопросу. При отборе материала автор не пытался

отражать только вопросы сугубо приоритетного современного нанотехнологического характера, а рассматривал и классические аспекты изучения жидкокристаллической мезофазы. В этой связи стоит сказать, что в настоящее время немаловажным вопросом считается влияние границы раздела фаз: твердое тело – электрооптическая жидкокристаллическая мезофаза на такие параметры как контраст, быстродействие, угол обзора, например, современных ЖК-дисплейных элементов; при этом актуальным становится применение лазеров для очистки поверхностей, так называемая лазерная очистка\* с использованием лазера и вакуумной\* техники. Автор надеется, что рассмотренные области изучения жидких кристаллов и материалов на их основе найдут своих последователей и скрупулезных исследователей.

Автор благодарит канд. техн. наук, доцента А. В. Мезенова (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), канд. физ.-мат. н. В. И. Студенова, канд. техн. н. Ю. Е. Усанова, с. н. с. П. Я. Васильева (ФГУП НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова») за помощь в трактовке приводимых терминов и понятий. Весьма полезными для меня были беседы с проф. Е. Ф. Шека (Институт дружбы народов, Москва), проф. И. Н. Компанцом (ФИАН, Москва), проф. В. В. Беляевым (Research Samsung Lab., Москва), проф. А. И. Плехановым (СО АН РФ, Новосибирск) и др. Автор выражает искреннюю признательность своим студентам-старшекурсникам (группа 3241, «ЛЭТИ», 2007 г.), прослушавшим курс «Материалы и элементы оптической и квантовой электроники» в СПбЭТУ «ЛЭТИ», подготовивших аргументированные рефераты по сформулированным преподавателем темам, часть материала которых, нашла преломление в подготовке данного пособия.

## Список литературы к части I

1. Фредерикс В., Золина В. О применении магнитного поля к измерению сил, ориентирующих анизотропные жидкости в тонких однородных слоях // ЖРФХО ч. Физ. 1930. Т. LXII, № 5. С. 458–464.
2. Цветков В. И. Движение анизотропных жидкостей во вращающемся магнитном поле // ЖЭТФ. 1939. Т. 9, № 5. С. 602–615.
3. Ориентационное воздействие электрического поля на нематические жидкие кристаллы / П. Д. Березин, И. Н. Компанец, В. В. Никитин, С. А. Пикин // ЖЭТФ. 1973. Т. 64, № 2. С. 559–607.
4. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.

5. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
6. Адамчик А., Стругальский З. Жидкие кристаллы. М.: Сов. радио, 1979. 160 с.
7. де Жен П. Физика жидких кристаллов. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 400 с.
8. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 344 с.
9. McEwen R. S. Liquid crystals, displays and devices for optical processing // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1987. Vol. 20, № 4. P. 364–377.
10. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
11. Sackman H., Demus D. The polymorphism of liquid crystals // Mol. Cryst. 1966. Vol. 2. P. 81–102.
12. Чилая Г. С., Чигринов В. Г. Оптика и электрооптика хиральных смектических С жидких кристаллов // УФН. 1993. Т. 163, № 10. С. 1–28.
13. Пространственные модуляторы света / А. А. Васильев, Д. Касасент, И. Н. Компанец, А. В. Парфенов. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.
14. Clark N. A., Lagerwall S. T. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 36, № 11. P. 899–901.
15. Abdulhalim I., Moddel G., Clark N. A. Director-polarization reorientation via solitary waves in ferroelectric liquid crystals // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60, № 5. P. 551–553.
16. Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И. Ориентация нематических жидких кристаллов // Усп. химии. 1985. Т. LIV, № 2. С. 214–238.
17. Зельдович Б. Я., Табирян Н. В. Флуктуации директора нематического жидкого кристалла в ячейке конечной толщины // ЖЭТФ. 1981. Т. 81, № 5. С. 1738–1747.
18. Свойства нематических жидких кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией / М. Ф. Гребенкин, В. А. Селиверстов, Л. М. Блинов, В. Г. Чигринов // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 5. С. 984–990.
19. Оптико-физические свойства жидких кристаллов. Оптическая анизотропия новых низкотемпературных НЖК композиций / П. В. Адоменас, Б. М. Болотин, А. П. Ковшик, М. Г. Томилин // Опт. спектроск. 1983. Т. 54, № 2. С. 302–310.

20. Frank F. C. On the theory of liquid crystals // *Disc. Far. Soc.* 1958. Vol. 25. P. 19–28.
21. Ericksen J. L., Truesdell C. Exact theory of stress and strain in rods and shells // *Arch. Rational Mech. Anal.* 1958. Vol. 1. P. 295–323.
22. Пикин С. А. Стационарное течение нематической жидкости во внешнем электрическом поле // *ЖЭТФ.* 1971. Т. 60, № 3. С. 1185–1190.
23. Капустин А. П., Трофимов А. Н., Чувыврев А. Н. Периодические ориентационные осцилляции доменов жидких кристаллов в постоянном электрическом поле // *Кристаллография.* 1971. Т. 16, № 4. С. 833–834.
24. Пикин С. А. Турбулентное течение жидких кристаллов в электрическом поле // *ЖЭТФ.* 1972. Т. 63, № 3. С. 1115–1119.
25. Васильев А. А. Управляемые жидкокристаллические транспаранты для устройств преобразования и кодирования оптических сигналов // *Тр. ФИАН им. П. Н. Лебедева,* 1981. Т. 126. С. 3–75.
26. Береснев Г. А., Цветков В. А. Электрооптические параметры ориентационных эффектов в слоях нематических жидких кристаллов малой толщины // *Микроэлектроника.* 1982. Т. 11, № 2. С. 181–183.
27. Ярив А. Квантовая электроника. Пер. с англ. М.: Сов. Радио, 1980. 488 с.
28. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО “Наука”, 1994. 214 с.
29. Фазовая модуляция когерентного света с помощью жидких кристаллов / Н. Г. Басов, П. Д. Березин, Л. М. Блинов и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Т. 15, № 4. С. 200–203.
30. Ohtsuka T., Tsukamoto M. Electro-optical properties of nematic liquid crystal films // *Jap. J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 10, № 8. P. 1045–1050.
31. Self-pulsing of the laser light transmitted by a nonlinear liquid-crystal interface near the phase transition / F. Simoni, G. Cipparrone, C. Umeton, I. C. Khoo // *Opt. Lett.* 1988. Vol. 13, № 10. P. 886–888.
32. Self-focusing of a low power cw laser beam via optically induced birefringence in a nematic liquid-crystal film / I. C. Khoo, S. L. Zhuang, S. Shepard // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 39, № 12. P. 937–940.
33. Khoo I. C. Optically-thermal induced total internal reflection-to-transmission switching at a glass-liquid crystal interface // *Appl. Phys. Lett.* 1982. Vol. 40, № 8. P. 645–647.
34. Каманина Н. В., Сомс Л. Н., Тарасов А. А. Коррекция фазовых



- аббераций голографическим методом с применением жидкокристаллических пространственных модуляторов света. // *Опт. спектроск.* 1990. Т. 68, № 3. С. 691–693.
35. Karaguleff C., Clark G. L. Optical aberration correction by real-time holography in liquid crystals // *Opt. Lett.* 1990. Vol. 15, № 14. P. 820–822.
  36. Kamanina N. V., Vasilenko N. A. Influence of operating conditions and of interface properties on dynamic characteristics of liquid-crystal spatial light modulators // *Opt. Quantum Electron.* 1997. Vol. 29, № 1. P. 1–9.
  37. Liquid crystals as materials for real-time holographic optical devices // A. Miniewicz, J. Parka, S. Bartkiewicz, A. Januszko // *Pure Appl. Opt.* 1998. Vol. 7. P. 179–189.
  38. Kamanina N. V. Optical investigations of a C70-doped 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine–liquid crystal system // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2002. Vol. 4, № 4. P. 571–574.
  39. Ракчеева Л. П., Каманина Н. В. Перспективы использования фуллеренов для ориентации жидкокристаллических композиций // *Письма в ЖТФ*, 2002, Т.28, № 11, С.28–36.
  40. Каманина Н. В., Денисюк И. Ю. Исследование динамических характеристик полимердиспергированных жидкокристаллических композиций: перспективы применения комплексов фуллерен – нанокристалл фталоцианина в оптоэлектронике // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30, № 1. С. 78–87.
  41. Каманина Н. В., Шека Е. Ф. Ограничители лазерного излучения и дифракционные элементы на основе системы СОАНР–фуллерен: нелинейно-оптические свойства и квантово-химическое моделирование // *Опт. спектроск.* 2004. Т. 64, № 4. С. 659–673.
  42. Новый эффект «внутреннего ориентанта» – значительное ускорение скорости поворота молекул ЖК при введении в него фуллеренсодержащих комплексов / Н. В. Каманина, И. Ю. Денисюк, А. В. Мезенов и др. // *Опт. журн.* 2004. Т.71, № 3. С.72–76.
  43. Kamanina N. V., Plekhanov A. I. Optical limiting mechanisms in fullerene-containing  $\pi$ -conjugated organic materials: polyimide and COANP // *Proceed. SPIE.* 2002. Vol. 4900. P. 61–71.
  44. Каманина Н. В., Плеханов А. И. Механизмы ограничения оптического излучения в фуллеренсодержащих  $\pi$ -сопряженных органических структурах на примере молекул полиимида и СОАНР // *Опт. спектроск.* 2002. Т. 93, № 3. С. 443–452.
  45. Kamanina N. V. Peculiarities of optical limiting effect in  $\pi$ -conjugated organic systems based on 2-cyclooctylamino-5-

- nitropyridinedoped with C70 // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2001. Vol. 3, № 5. P. 321–325.
46. Kamanina N. V. Nonlinear optical study of fullerene-doped conjugated systems: new materials for nanophotonics applications // *Proc. NATO Advanced Research Workshop on Organic Nanophotonics*. 2003. Vol. II/100. P. 177–192.
  47. Polyainiline complex with fullerene C60 / I. Sapurina, M. Mokeev, V. Lavrentev et al. // *Eur. Polym. J.* 2000. Vol. 36. P. 2321–2326.
  48. Захаров И. С. Пространственные модуляторы света. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1983. 263 с.
  49. Влияние состояния поверхности на рабочие характеристики пространственного модулятора света типа “фотопроводник–электрооптический кристалл” / К. А. Воронова, М. И. Караман, Е. В. Максимов и др. // *ЖТФ*. 1981. Т. 51, № 4. С. 789–794.
  50. Lipson S. G., Nisenson P. Imaging characteristics of the Itek PROM // *Appl. Opt.* 1974. Vol. 13, № 8. 2052–2060.
  51. Преобразователь изображений ПРИЗ и его применение в системах оптической обработки информации / М. П. Петров, А. В. Хоменко, М. В. Красильникова и др. // *ЖТФ*. 1981. Т. 51, № 7. С. 1422–1431.
  52. Владимиров Ф. Л., Моричев И. Е., Плетнева Н. И. Оптически управляемые транспаранты на основе жидких кристаллов (обзор) // *Оптико-мех. пром-ть*. 1984. № 3. С. 54–63.
  53. Электрически адресуемые жидкокристаллические пространственно-временные модуляторы света для внутриврезонаторного управления диаграммой направленности моноимпульсных лазеров / Н. В. Каманина, И. Е. Моричев, А. П. Онохов и др. // *Кв. электроника, Приложение*. 1989. № 33. С. 3–5.
  54. Парфенов А. В., Компанец И. Н. Пространственная модуляция света в фоточувствительных высокоразрешающих структурах МДП с жидким кристаллом // *Кв. электроника*. 1980. Т. 7, № 2. С. 290–298.
  55. Жидкокристаллические модуляторы света с волоконно-оптическим фронтальным окном / Б. Г. Александров, М. В. Исаев, И. И. Кузьмина и др. // *Оптико-мех. пром-ть*. 1992. № 4. С. 44–48.
  56. Фотоэлектрические характеристики халькогенидного стеклообразного полупроводника As<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> / Ф. Л. Владимиров, И. Е. Моричев, Н. И. Плетнева, Т. О. Решетникова // *Оптико-мех. пром-ть*. 1985. № 6. С. 6–7.
  57. Пространственно-временная модуляция света структурой орга-

- нический полимерный фотопроводник – жидкий кристалл / В. С. Мыльников, Е. А. Морозова, Н. А. Василенко и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55, № 4. С. 749–751.
58. Характеристики жидкокристаллических оптически управляемых транспарантов на основе фоточувствительных слоев  $\alpha$ -CdTe,  $\alpha$ -Si:H / Ю. Д. Думаревский, Т. В. Захарова, Н. Ф. Ковтонюк и др. // Оптико-мех. пром-ть. 1989. № 12. С. 9–11.
  59. Исследование динамических свойств жидкокристаллических оптически управляемых транспарантов / И. И. Кузьмина, А. П. Комаров, В. В. Никитин, А. П. Онохов // Опт. журн. 1993. № 7. С. 49–53.
  60. Оптимизация динамических характеристик ПВМС с фотослоем  $\alpha$ -Si:H / Н. Л. Иванова, Н. В. Каманина, А. П. Комаров и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19, № 7. С. 71–74.
  61. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. Пер. с англ.; Под ред. Ю. И. Островского М.: Мир, 1973. 686 с.
  62. Голографическая запись в тонких пленках органических соединений / М. Д. Гродзинская, А. В. Савчук, Е. Н. Салькова, М. С. Соскин // Физика молекулярных кристаллов: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1986. С. 175–183.
  63. Leslie F. M. Some constitutive equations for liquid crystals // Arch. Rat. Mech. Anal. 1968. Vol. 28. P. 265–283.
  64. Чигринов В. Г. Ориентационные эффекты в нематических жидких кристаллах в электрическом и магнитном полях // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 2. С. 404–430.
  65. Сихарулидзе Д. Г., Чилая Г. С., Бродзели М. И. Жидкокристаллический преобразователь некогерентного изображения в когерентное на основе структуры типа полупроводник-диэлектрик // Кв. электроника. 1979. Т. 6, № 6. С. 1271–1277.
  66. Бережной А. А. Управление пространственными характеристиками лазерного излучения на основе электрооптического эффекта в кристаллах // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1982. Т. 46, № 10. С. 1915–1924.
  67. Владимиров Ф. Л. Оптически управляемые транспаранты на основе структуры стеклообразный фотопроводник-жидкий кристалл: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук / ГОИ. Л., 1985. 18 с.
  68. Закревский В. А., Сударь Н. Т. Влияние объемного пространственного заряда на напряженность электрического поля в полимерных диэлектриках // ЖТФ. 1990. Т. 60, № 2. С. 66–71.
  69. Греков Е. В., Сухоруков О. Г. К теории токов в диэлектриках с ловушками в сильных электрических полях // Микроэлектроника.

1986. Т. 15, № 2. С. 135–141.
70. Борисова М. Э., Рымша В. П. Роль инжекции в процессе накопления заряда в полимерных диэлектриках // Изв. вузов. Сер. Физика. 1986. № 1. С. 3–8.
  71. Каманина Н. В. Применение операционного метода Лапласа к оценке быстродействия пространственно-временных модуляторов света // ЖТФ. 1994. Т. 64, № 1. С. 146–151.
  72. Конторович М. И. Операционное исчисление и процессы в электрических цепях. М.: Сов. радио, 1975. 320 с.
  73. Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971. 136 с.
  74. Электрооптические и временные характеристики полевых эффектов в тонких слоях нематических жидких кристаллов / Ф. В. Владимиров, И. Е. Моричев, Л. И. Петрова, Н. И. Плетнева // Тр. ГОИ. 1986. Т. 60, № 194. С. 64–69
  75. Жидкокристаллические пространственно-временные модуляторы света на основе тонких слоев селенида цинка // С. И. Годя, С. А. Данилюк, А. С. Ермаков и др. // ЖТФ. 1991. Т. 61, № 3. С. 164–168.
  76. Слюсарь А. В., Мыльников В. С. Пространственно-временная модуляция света структурой жидкий кристалл – полимерный фотопроводник с сопряженными связями // ЖТФ. 1991. Т. 61, № 11. С. 201–203.
  77. Василенко Н. А., Каманина Н. В., Онохов А. П. Особенности работы ПВМС с полимерным фотослоем при импульсной записи и импульсном напряжении питания // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, № 13. С. 27–30.
  78. Kamanina N. V., Vasilenko N. A. High-speed SLM with a photosensitive polymer layer // Electron. Lett. 1995. Vol. 31, № 5. P. 394–395.
  79. Каманина Н. В. Временные характеристики нематических жидкокристаллических ячеек с различными ориентирующими покрытиями // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, № 7. С. 53–56.
  80. Гриценко Н. И., Мошель Н. Г. Проводимость, диффузия и подвижность носителей заряда в нематическом жидком кристалле // Укр. физ. журн. 1980. Т. 25, № 11. С. 1830–1835.
  81. Стабильность светопропускания оптических модуляторов на основе капсулированных полимером нематических жидких кристаллов / А. В. Баранник, С. Л. Сморгон, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов // Опт. журн. 1997. Т. 64, № 5. С. 99–101.
  82. Shimada E., Uchida T. Control of polymer orientation in polymer dis-

- persed liquid crystals (PDLC) // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2.* 1992. Vol. 31, № 3B. P. L352–L354.
83. Yamaguchi R., Sato S. Highly transparent memory states by phase transition with a field in polymer dispersed liquid crystal films // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2.* 1992. Vol. 31, № 3A. P. L254–L256.
  84. Optical nonlinearities induced by thermal effects in polymer dispersed liquid crystals // F. Simoni, G. Cipparrone, C. Umeton et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 54, № 10. P. 896–897.
  85. Vicari L. Electro-optic phase modulation by polymer dispersed liquid crystals // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81, № 10. P. 6612–6615.
  86. Phase-only modulation by nanosized polymer-dispersed liquid crystals / D. E. Lucchetta, R. Karapinar, A. Manni, F. Simoni // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91, № 9. P. 6060–6065.
  87. Optical phase shift of polymer-dispersed liquid crystals / F. Basile, F. Bloisi, L. Vicari, F. Simoni // *Phys. Rev. E.* 1993. Vol. 48, № 1. P. 432–438.
  88. Каманина Н., Путилин С., Стаселько Д., Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect // *Synth. Met.* 2002. Vol. 127, № 1–3. P. 129–133.
  89. Каманина Н. В., Сизов В. Н., Стаселько Д. И. Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллеренсодержащих  $\pi$ -сопряженных органических систем // *Опт. и спектроск.* 2001. Т. 90, № 1. С. 5–7.
  90. Khoo I. C. Holographic grating formation in dye- and fullerene C60-doped nematic liquid-crystal film // *Opt. Lett.* 1995. Vol. 20, No 20. P. 2137–2139.
  91. Эффект оптического ограничения в системе холестерический жидкий кристалл–фуллерен / В. В. Данилов, А. Г. Калинин, Н. В. Каманина, С. А. Тульский // *Письма в ЖТФ.* 1998. Т. 24, № 9. С. 66–69.
  92. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(N-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis / A. Itaya, I. Sizzuki, Y. Tsuboi, H. Miyasaka // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101, № 26. P. 5118–5123.
  93. Optical limiting with C60 in polymethyl methacrylate / A. Kost, L. Tutt, M. B. Klein et al. // *Opt. Lett.* 1993. Vol. 18, № 5. P. 334–336.
  94. C60 sensitization of a photorefractive polymer / S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, W. E. Moerner // *Appl. Phys. Lett.* 1992.

- Vol. 61, № 25. P. 2967–2969.
95. Нелинейно-оптические свойства фуллеренсодержащих сред / В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, В. Г. Беспалов и др. // Опт. журн. 1997. Т. 64, № 9. С. 82–84.
  96. Optical properties of the fullerene-doped polyimide in the near infrared / N. V. Kamanina, Yu. M. Voronin, A. V. Varnaev et al. // Synth. Met. 2003. Vol. 138, № 1–2. P. 317–322.
  97. Kamanina N. V., Iskandarov M. O., Nikitichev A. A. Middle infrared optical investigations of fullerene-2-(n-prolinol)-5-nitropyridine // Opt. Commun. 2003. Vol. 225, № 4–6. P. 337–340.
  98. Ono H., Kawatsuki N. Orientational photorefractive gratings observed in polymer dispersed liquid crystals doped with fullerene // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1, 1997. Vol. 36, № 10. P. 6444–6448.
  99. Каманина Н. В., Капорский Л. Н. Оптическое ограничение лазерного излучения в диспергированных жидкокристаллических структурах с фуллеренами // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, № 7. С. 18–24.
  100. Каманина Н. В. Новые оптические материалы – фуллерены. Свойства и области применения: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2002. 60 с.
  101. Concentration and wavelength dependence of the effective third-order susceptibility and optical limiting of C60 in toluene solution / S. Couris, E. Koudoumas, A. A. Ruth, S. Leach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. Vol. 8. P. 4537–4554.
  102. McEwan K., Hollins R. Two-photon-induced excited-state absorption in liquid crystal media // Proceed. SPIE. 1994. Vol. 2229. P. 122–130.
  103. Ванников А. В., Гришина А. Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
  104. Dou K., Du J. Y., Knobbe E. T. Nonlinear absorption and optical limiting of fullerene complex C60[W(CO)3diphos] in toluene solutions and sol gel films // J. Lumin. 1999. № 83–84. P. 241–246.
  105. Kamanina N. V. Mechanisms of optical limiting in  $\pi$ -conjugated organic system: fullerene-doped polyimide // Synth. Met. 2002. Vol. 127, № 1–3. P. 121–128.
  106. Holographic grating formation in dye doped polymer dispersed liquid crystals / G. Cipparrone, A. Mazzulla, F. P. Nicoletta et al. // Opt. Commun. 1998. Vol. 150. P. 297–304.
  107. Polymer dispersed liquid crystals: effects of photorefractivity and local heating on holographic recording / F. Simoni, G. Cipparrone, A. Mazzulla, P. Pagliusi // Chem. Phys. 1999. Vol. 245. P. 429–436.

108. 3D mapping of the output laser beam from a PDLC sample / L. Petti, P. Mormile, P. Musto et al. // *Liq. Cryst.* 2000. Vol. 27, № 4. P. 477–482.
109. Lucchetti L., DI Bella S., Simoni F. Optical storage of hidden images in ultraviolet-cured polymer dispersed liquid crystals // *Liq. Cryst.* 2002. Vol. 29, № 4. P. 515–519.
110. A Mixed Fullerene – Ferrocene Thermotropic Liquid Crystal: Synthesis, Liquid-Crystalline Properties, Supramolecular Organization and Photoinduced Electron Transfer / M. Even, B. Heinrich, D. Guillon et.al. // *Chem. Eur. J.* 2001. Vol.7, No. 12. P2595–2604.
111. Fullerene-containing thermotropic liquid crystals / T. Chuard, B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even // *Carbon* . 2000. Vol.38. P.1573–1576.
112. Self-organization and dynamic characteristics study of nanostructured liquid crystal compounds / N.V.Kamanina, Yu.A.Zubtsova, V.A. Shulev et.al. // *Solid State Phenomena.* 2005. Vol.106. P.145–148.
113. Possible transition of fullerene-containing nematic liquid crystal to smectic phase / N.V.Kamanina, M.M.Mikhailova, A.I.Denisyuk, I.Yu.Sapurina // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 2005. Vol.426. P.129–135.
114. Каманина Н.В., Комолкин А.В., Евлампиева Н.П. Изменение параметра ориентационного порядка в структуре композита нематического жидкий кристалл–СОАНР–С70 // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т.31, № 11. С.65–70.
115. Каманина Н.В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физических наук.* 2005. Т. 175, № 4. С.445–454
116. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. Под ред. J.Zyss. Т.2. М.: Мир, 1989.
117. Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.
118. Karapinar R, O'Neill M J. Electro-optical switching properties of a polymer-dispersed ferroelectric liquid crystal device // *Phys.D: Appl. Phys.* 1998. Vol.31. P.900-905.
119. Vicari L J. Electro-optic phase modulation by polymer dispersed liquid crystals // *Appl. Phys.* 1997, Vol.81, № 10. P.6612-6615.
120. Беркоу С. Современная медицинская энциклопедия. М.: Вмеда, 2004.

## Список рекомендуемой литературы к части I

1. де Жен П. Физика жидких кристаллов, Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. Адамчик А., Стругальский З. Жидкие кристаллы. М.: Сов. радио, 1979. 160 с.
3. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
4. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 344 с.
5. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
6. Пространственные модуляторы света / А. А. Васильев, Д. Касасент, И. Н. Компанец, А. В. Парфенов. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.
7. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО “Наука”, 1994. 214 с.
8. Конторович М. И. Операционное исчисление и процессы в электрических цепях. М.: Сов. радио, 1975. 320 с.
9. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. Пер. с англ.; Под ред. Ю. И. Островского. М.: Мир, 1973. 686 с.
10. Каманина Н.В. Жидкие кристаллы — перспективные материалы оптоэлектроники. Свойства и области применения: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2004. 84 с.
11. Каманина Н. В. Новые оптические материалы – фуллерены. Свойства и области применения: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2002. 60 с
12. Каманина Н.В., Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации - Успехи физических наук, 2005, т. 175, № 4, с.445-454.
13. Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Каманина Н.В., Смирнов В.Н., Шилов В.Б. Лазерные технологии: Учеб. Пос., СПб.: Изд-во «ИТМО», 2007. 47 с.



# Часть вторая

## Фуллерены

### Введение

В настоящее время, благодаря широкому использованию лазерных технологий в оптоэлектронике, проблема взаимодействия оптического излучения с новыми фуллеренсодержащими средами является актуальной как с точки зрения фундаментального исследования физических процессов, происходящих при взаимодействии света с веществом, так и в силу практической значимости систем, регистрирующих мощные световые потоки, а также обеспечивающих реверсивную запись оптической информации.

Что же такое фуллерены? Эти уникальные органические молекулы были открыты в 1985 г. группой исследователей — Гарольдом Крото, Робертом Кёрлом и Ричардом Смолли (Harold W. Kroto, Robert F. Curl Jr., Richard E. Smalley), которые при изучении масс-спектров паров графита наблюдали пики, соответствующие массам 720 и 840 а.е. [1]. Исследователи назвали данные молекулы, представляющие собой новую форму углерода, фуллеренами — по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, использующего своеобразную структуру, напоминающую футбольный мяч, в своих строительных композициях. Вот почему в зарубежных научных публикациях часто используется термин “buckminsterfullerene” (пишется одним словом). В 1996 г. первооткрывателям фуллеренов была присуждена Нобелевская премия по химии.

При облучении лазером молекулы фуллерена переходят в возбужденное состояние. За счет существенного увеличения поглощения молекул фуллерена с возбужденного состояния фуллерены способны поглощать лазерное излучение большой интенсивности. Коэффициент поглощения этих молекул увеличивается с ростом интенсивности излучения, что дает возможность применять данные системы в лазерной физике и оптоэлектронике, поскольку позволяет создавать нелинейные абсорберы (поглотители, ограничители, фильтры) широкого спектрального и энергетического диапазонов.

Известно, что использование лазеров связано с определенной степенью опасности для биологических объектов. Наибольшую опасность лазерное излучение представляет для сетчатки глаза из-за фокусирующих свойств глазной линзы [2], [3], для роговой оболочки и кожного покрова. Кроме того, быстрое поглощение энергии излучения телом человека может приводить к возникновению фронта ударной волны, которая проходит через тело и может повредить внутренние органы, вызвав их смещение [2], [3]. Естественно, что кроме защиты биологи-

ческих объектов существует проблема защиты технических датчиков и устройств, регистрирующих лазерное излучение в определенной области спектра и интенсивностей засветки. Исследование и использование фуллеренов актуальны и с этой, прикладной точки зрения.

Итак, открытие фуллеренов стимулировало процесс поиска новых сред, эффективно поглощающих лазерное излучение в широком диапазоне спектра и интенсивностей засветки. С этой целью актуальность исследования чистых фуллеренов и сопряженных органических систем на их основе, допускающих достаточно свободное моделирование физических свойств введением молекул фуллеренов  $C_{60}$  и/или  $C_{70}$  и легко проявляющих индуцированные светом нелинейные эффекты (в том числе, оптическое ограничение лазерного излучения и светоиндуцированное изменение показателя преломления), не вызывает сомнений.

В части II учебного пособия рассмотрены вопросы, связанные с особенностями структурных, спектральных и нелинейных оптических свойств новых перспективных материалов — фуллеренов. Обсуждаются возможности применения данных сред в лазерной физике, системах обработки оптической информации, медицине. Приводятся данные из последних работ в указанных областях исследований. Материал пособия рассчитан на то, что его изучение облегчит работу студентов со специальной литературой и восполнит пробел, связанный с отсутствием учебников по данной тематике.

Для ориентирования в перспективности и актуальности вопросов, связанных с изучением фуллеренов, в учебном пособии приводятся литературные ссылки на отечественные и зарубежные научные публикации в известных научных изданиях. Термины и понятия, которые требуют дополнительного толкования, помечены звездочкой (\*) и вынесены в приложение к данной части учебного пособия. Часть терминов и понятий, используемых в части II связана с терминами и понятиями, представленными в части I.

## **Фуллерены $C_{60}$ и $C_{70}$ . Структура фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$**

Возможность существования стабильной молекулы  $C_{60}$ , имеющей замкнутую сферическую форму, не раз обсуждалась исследователями в научной литературе. В работе [1] молекула  $C_{60}$  впервые была зарегистрирована как кластер, после чего началось интенсивное изучение структуры и свойств фуллеренов. В настоящее время понятие “фуллерены” применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода  $C_n$ , где  $n \geq 60$ , и к твердым телам на их основе [4]–[9]. В молекулах  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  все атомы углерода находятся на сферической или на сфероидальной поверхности. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Цен-

тральное место среди фуллеренов занимает молекула  $C_{60}$ , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. На рис. 2.1,а [9] представлена структура молекулы  $C_{60}$ .

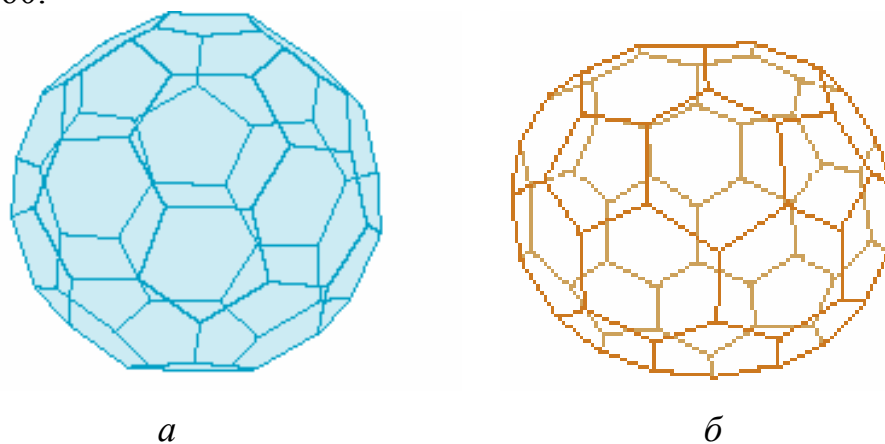


Рис. 2.1. Структура молекул: а —  $C_{60}$ ; б —  $C_{70}$

Видно, что в этой молекуле, напоминающей покрывку футбольного мяча и имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле  $C_{60}$  находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода. Действительно, в спектрах ядерного магнитного резонанса для чистого образца  $C_{60}$  регистрируется единственный пик [6]. Поскольку молекула  $C_{60}$  содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые не были обнаружены для неорганических молекул, молекула фуллерена является органической молекулой, а сам фуллерен представляет собой молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органической и неорганической материей [9].

В молекуле  $C_{60}$  атомы углерода связаны между собой ковалентной связью, причем длины связей  $C-C$  и  $C=C$  составляют  $\sim 0.139$  и  $0.144$  нм соответственно. Радиус молекулы  $C_{60}$ , установленный на основе данных рентгено-структурного анализа [5]–[7], составляет  $\sim 0.357$  нм. Средняя энергия  $C-C$ -связи в молекуле  $C_{60}$  составляет  $\sim 448.78$  кДж·моль $^{-1}$ . Между молекулами фуллерена в кристалле существует слабая ван-дер-ваальсовская связь, обусловленная тем, что в электрически нейтральной молекуле отрицательный заряд электронов и положительный заряд ядра разнесены в пространстве. В результате, молекулы могут поляризовать друг друга, т. е. приводить к смещению

в пространстве центров положительного и отрицательного зарядов, что обуславливает их взаимодействие. При комнатной температуре (300 К) молекулы фуллерена образуют гранецентрированную кубическую решетку с расстоянием между атомами  $\sim 1$  нм и постоянной решетки  $a = b = c = 1.42$  нм. Поскольку силы взаимодействия между молекулами  $C_{60}$  в кристалле малы, а симметрия высока, то при температуре выше 260 К молекулы фуллерена вращаются. Вращение здесь является единственным разрешенным типом движения. Частота вращения зависит от температуры, при  $T = 300$  К она равна  $\sim 10^{12}$  с $^{-1}$ .

При  $T > 260$  К в гранецентрированной решетке  $C_{60}$  каждому узлу соответствует одна молекула фуллерена, совершающая почти свободное вращение [10]. С уменьшением температуры ниже 260 К вращение молекул фуллерена прекращается. Происходит скачкообразная трансформация гранецентрированной кубической решетки в простейшую кубическую; при этом постоянная решетки почти не изменяется, как и позиционное положение молекулы  $C_{60}$  [10]. Возникает, однако, дополнительный ориентационный порядок такой, что каждому узлу примитивной кубической решетки соответствует тетраэдр, образованный четырьмя молекулами  $C_{60}$ . Молекула  $C_{60}$  в тетраэдре может занимать два различных положения, переход между которыми происходит скачкообразно. Прекращение вращения фуллерена  $C_{60}$  может быть зарегистрировано по данным дифференциальной сканирующей калориметрии\* (ДСК-метод). Результаты одного из ДСК-экспериментов представлены на рис. 2.2.

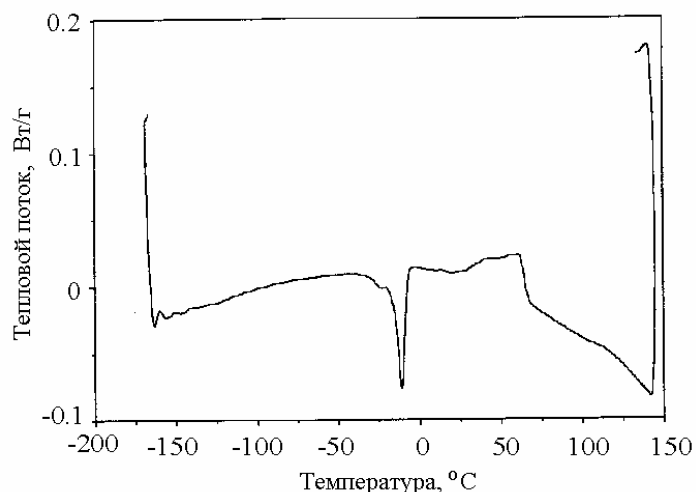


Рис. 2.2. Кривая для чистого  $C_{60}$

При дальнейшем охлаждении (ниже 85 К) скачкообразное вращение молекулы “замораживается”, система переходит в состояние “ориентационного стекла”. Стоит заметить, что характерное время вращения фуллеренов изучалось в работе [11] при возбуждении на длине волны 528 нм, где были установлены следующие значения данного параметра для фуллерена  $C_{60}$  в различных растворах: в толуоле —

$7 \pm 1.5$  пс; в *o*-дихлор-бензоле —  $10.3 \pm 1.5$  пс; в *o*-ксилене —  $13 \pm 2$  пс; в декалине —  $3.5 \pm 1.5$  пс.

В отличие от молекул  $C_{60}$ , спектр ядерного магнитного резонанса молекул  $C_{70}$  состоит из пяти пиков [6]. Данный факт хорошо согласуется с представлением о структуре молекулы  $C_{70}$ , которая отличается от  $C_{60}$  введением в последнюю 10 атомов углерода в экваториальную область сферы с последующим ее растяжением. Молекула  $C_{70}$  представляет по форме мяч для регби и ее структура показана на рис. 2.1, б.

В данной структуре имеется восемь различных типов С–С-связей, отличающихся своим месторасположением и длиной. Длина связей, составляющих пятиугольники, близка к 0.146 нм, в то время как длина связей, соединяющих вершины двух пятиугольников, близка к 0.137 нм. Связь, не искаженная близостью пятиугольников, аналогична С–С-связи в слое графита. Связь, соединяющая вершины пятиугольника и шестиугольника в экваториальной области молекулы  $C_{70}$ , имеет длину 0.139 нм, промежуточную между длинами связей, соединяющих два шестиугольника и два пятиугольника соответственно. Диаметр молекулы  $C_{70}$ , определенный как расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях, составляет  $\sim 0.78$  нм; диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода, равен  $\sim 0.694$  нм. Средняя энергия одной С–С-связи в молекуле  $C_{70}$  составляет  $436.26$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Подобно молекулам  $C_{60}$ , молекулы  $C_{70}$  проявляют вращательную способность [12]; частота вращения зависит от типа растворителя. Например, характерное время вращения молекул  $C_{70}$  в хлорбензоле составило  $8 \pm 2$  пс. Следует отметить более низкую симметрию молекулы  $C_{70}$ , чем молекулы  $C_{60}$ , что связано со снятием вырождения тех типов колебаний, вырождение которых обусловлено их симметрией. Это достаточно убедительно проявляется в более богатом ИК-спектре поглощения молекул  $C_{70}$ .

К настоящему времени получены электронные спектры поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в разных растворителях, исследованы также спектры поглощения их тонкопленочных структур.

Спектры поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в твердой фазе и в толуоле [4], [5]–[7] приведены на рис. 2.3 и 2.4.

Для фуллерена  $C_{60}$  сильные линии находятся на длинах волн 213, 257, 329 нм; существует пик в области 407 нм; небольшие максимумы проявляются на длинах волн 500, 540, 565...570, 600 и 625 нм. Электронные спектры поглощения фуллерена  $C_{70}$  проявляют максимумы при 231, 360, 378 нм; существует выраженный пик на 468...470 нм; в

длинноволновой области наблюдаются слабые максимумы при 550, 600, 620, 645, 665 нм. (Заметим, что максимумы поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  смещены в разных растворителях.) Спектры поглощения фуллеренов  $C_{70}$  отличаются от спектров поглощения фуллеренов  $C_{60}$  вследствие различных типов симметрии молекул  $C_{70}$ . В настоящее время исследованы спектры поглощения фуллеренов в нескольких десятках растворителей.

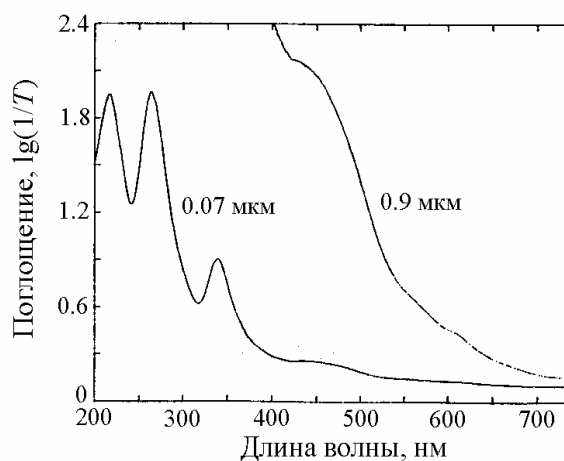


Рис. 2.3. Спектр поглощения тонких пленок  $C_{60}$  различной толщины

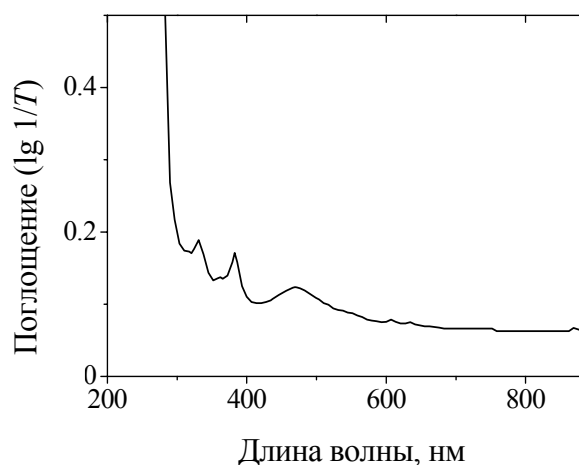


Рис. 2.4. Спектр поглощения раствора  $C_{70}$  в толуоле

Фуллерены малорастворимы в воде и растворяются в ряде органических растворителей. Установлено, что фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  плохо растворяются в полярных растворителях (типа спиртов), в ацетоне и т. п., однако имеют высокий показатель растворимости в толуоле, тетрахлорэтаноле и в других растворителях.

Вопрос о растворимости фуллеренов в разных растворителях интересен по той причине, что, во-первых, в ряде способов получения для выделения различных фракций фуллеренов используется тот или иной растворитель и, во-вторых, при синтезе тонких пленок фуллереносодержащих органических структур также происходит подбор растворителя, адекватно применимого как к матричной органической молекуле, так и к фуллерену. Установлено, что растворимость фуллеренов зависит от температуры, причем с повышением температуры растворимость фуллеренов понижается. Растворимость фуллеренов в полярных и в неполярных растворителях исследовалась в работах [13], [14].

В табл. 2.1 представлены выборочные данные по растворимости фуллеренов в различных растворителях. Имеются данные по растворимости фуллерена  $C_{60}$  более чем в 70 растворителях.

Фуллерены обладают уникальной способностью изменять свои свойства при легировании — от диэлектрических до сверхпроводящих, от диамагнитных до ферромагнитных [9], [10]. При этом важна чистота исходного материала, а следовательно, не последнюю роль играет способ получения фуллеренов. Вопросы синтеза фуллеренов были рассмотрены в работах [15]–[17].

Таблица 2.1.

Растворимость фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в органических растворителях при 20...25 °С

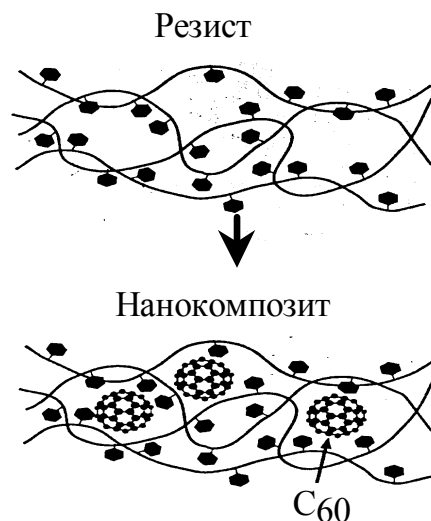
Растворитель	Растворимость, мг·мл <sup>-1</sup>	
	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>
<i>n</i> -Гексан	0.043	—
Циклогексан	0.036...0.051	0.034; 0.055
Хлороформ	0.16	0.21
Тетрахлорэтилен	1.2	—
Трихлорэтилен	1.4	—
Бензол	1.5; 1.7	—
Толуол	2.8; 4.1	2.07
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	5.3	—
1,2,3,4-Тетраметилбензол	5.8	—
1,4-Диметилбензол	5.9	—
1,2,4-Триметилбензол	17.9	—
1,2,3,5-Тетраметилбензол	20.8	—
1-Бром-2-метилнафталин	34.8	—
1-Хлорнафталин	51	78

Молекулы фуллеренов существенно влияют на термические и прочностные свойства материалов [18]–[22]. В частности, установлено, что введение фуллеренов влияет на термостойкость полиэтиленгликоля, полистирола и проявляется в особенностях термического поведения поли(*N*-винилпирролидона), изучение которого актуально для применения фуллеренов в медицине.

На рис. 2.5 приведены данные из работы [22] (видно, что фуллерены легко заполняют свободное пространство между молекулами, например, фоторезиста\* и улучшают термические и прочностные характеристики этого материала).

Фуллерены способны выступать в качестве эффективных сенсбилизаторов\* органических систем, в том числе, полимерных [5]–[7]. При этом изменяются как свойства самой органической матрицы, так и фуллеренов (например, может измениться его сродство к электрону). Считается [9], что фуллерены либо выступают в качестве основы полимерной цепи, либо являются соединительным элементом.

Рис. 2.5. Пример образования нанокompозитного резиста с молекулами C<sub>60</sub>



Перспективность использования молекул C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в сопряженных\* полимерных системах заключается в том, что фуллерены имеют энергию сродства к электрону  $\sim 2.65 \dots 2.7$  эВ, что в несколько раз превышает значение энергии сродства к электрону внутримолекулярных акцепторов органических молекул. Следовательно, фуллерены способны образовывать комплексы (с переносом заряда) с внутримолекулярными донорами [23], [24], что проявляется в изменении спектральных, фотопроводящих, масс-спектрометрических и оптических свойств фуллеренсодержащих органических сред.

## Получение фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>

Особенности получения фуллеренов были рассмотрены в работах [6], [15]–[17]. Фуллерены могут быть получены при испарении графитовых стержней. При выборе оптимальных условий генерации молекул C<sub>60</sub> необходимо учесть, что нагревание графита должно быть умеренным. Тогда оно позволит разрушить связи между отдельными слоями графита, но не приведет к разложению углерода на отдельные атомы. Испарение графита, сопровождающееся образованием потока фрагментов с его поверхности, происходит либо в результате омического нагрева графитового электрода, либо в результате лазерного облучения поверхности графита. Существенную роль при этом играет буферный газ, в качестве которого обычно используется гелий. Основная роль гелия сводится к тому, что он охлаждает вылетающие фрагменты, имеющие высокую степень колебательного возбуждения — последнее препятствует образованию стабильных структур. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов. Малые размеры атомов гелия обеспечивают высокую степень передачи возбуждения от других систем. Таким образом, преимущест-



во гелия по сравнению с другими буферными газами связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательно-возбужденных молекул. Ясно, что существует оптимальное давление буферного газа, поскольку при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода. Опыт показывает, что оптимальным является давление  $\sim 6.5 \dots 13.5$  кПа.

При испарении графита наряду с  $C_{60}$  и  $C_{70}$  образуется масса других более легких частиц. Чтобы большую часть угольного конденсата преобразовать в  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , необходимо этот конденсат в течение нескольких часов выдержать в неполярном растворителе при температуре  $500 \dots 600$  °С. Кинетика образования молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в указанных условиях детально еще не установлена, однако можно предположить, что она включает множество процессов образования и разрыва углеродных связей. Цепочка таких процессов обрывается при образовании кластеров с повышенной стабильностью, каковыми и являются  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Для сравнения, среднее значение внутренней энергии молекулы  $C_{60}$  составляет  $\sim 39$  эВ, в то время как отделение одного фрагмента  $C_2$  сопровождается освобождением энергии  $\sim 4.6$  эВ.

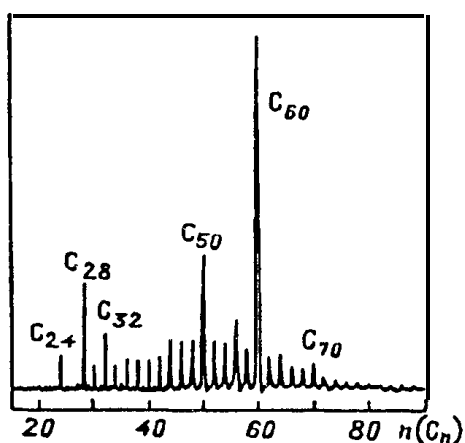


Рис. 2.6. Масс-спектр продуктов термического испарения графита

Итак, процесс получения конденсата с высоким содержанием  $C_{60}$  включает две стадии: первая состоит в термическом испарении или в распылении графитовой поверхности, вторая — в слиянии продуктов такого распыления в стабильные образования. На рис. 2.6 показан типичный масс-спектр продуктов термического испарения графита [6], где хорошо видны отдельные пики, соответствующие молекулам  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Наиболее интенсивная линия для  $C_{60}$  соответствует наибольшей устойчивости этой молекулы фуллерена. Есть работы, показывающие, как повысить содержание молекул  $C_{60}$ , образующихся при испарении графита [6]. Угольный конденсат испаряют в специальном коллекторе, затем его осторожно соскабливают с поверхности стенок коллектора и заливают растворителем, например бензолом. В результате последующего просушивания суспензии образуется темно-коричневый порошок

или почти черный кристаллический осадок. Вместо бензола могут быть использованы другие растворители, такие как CS<sub>2</sub> или CCl<sub>4</sub>. Как показывают последующие масс-спектрометрические измерения, использование данной суспензии приводит к значительному увеличению относительного выхода кластеров C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Описанная методика позволяет нарабатывать на одной установке до 100 мг в день такого углеродного конденсата с высоким содержанием C<sub>60</sub>. Существуют и другие способы получения фуллеренов.

Иногда для распыления угольного конденсата используют поток ионов Ar<sup>+</sup> с энергией 5 кэВ. Отношение выхода C<sub>70</sub> к C<sub>60</sub> составляет в этом случае 0.1. Замена пучка ионов аргона на электронный пучок приводит к уменьшению этого отношения до 0.02. Еще одним из способов является образование кластеров в результате лазерного воздействия, например, излучения KrF-лазера с энергией в импульсе 60 мДж и диаметром луча 0.25 мм. Продукты испарения графитового стержня затем ускоряются в электрическом поле до энергии 8 кэВ, селективируются по массам с помощью постоянного магнита и претерпевают мономолекулярный распад в камере длиной 1 м без действия внешних полей. Следует отметить, что в качестве первичного материала для получения фуллеренов может быть использована и жидкокристаллическая\* мезофаза [6]. В данном случае используется пиролиз\* углеродсодержащих соединений при температурах 370...500 °С. При облучении поверхности образованной жидкокристаллической мезофазы лазерным излучением получается летучая фракция с содержанием фуллеренов C<sub>60</sub> на уровне 60...100%. Доля C<sub>60</sub> определяется типом и давлением буферного газа, в качестве которого использовались Ar, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Еще одним из способов получения фуллеренов является их выделение из специальных фуллеренсодержащих углей, найденных на территории Китая.

Заметим, что кинетика образования фуллеренов постоянно скрупулезно изучается рядом научных групп [16], [17], [25], [26]. Установлено, что на процесс образования фуллеренов влияет целый ряд параметров. В частности, показано, что качество и количество фуллеренов зависят от расстояния между графитовыми стержнями, значения тока разряда, давления буферного газа, скорости газовой струи, вероятности образования первичных двухкольцевых комбинаций, из которых происходит максимальный синтез фуллеренов. Установлено также, что при оптимальном выборе экспериментальных параметров можно в лабораторных условиях обрабатывать до 100 г фуллереновой сажи в час, что существенно снижает себестоимость производства фуллеренов с доведением ее до \$ 0.2 за 1 г (для сравнения: в 1997 г. при обработке 6 г фуллереновой сажи в час стоимость 1 г чистого фуллерена C<sub>60</sub> была ~ \$ 1.2).

- Таковы некоторые способы получения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .
- Чтобы получить высшие фуллерены, например,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ , используют методики, основанные на жидкостной хроматографии\* [6]. Этот способ позволяет не только разделить  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , но и получить указанные высшие фуллерены в достаточном количестве. Для этого примерно 500 мг угольного конденсата, образовавшегося в результате термического испарения графитового электрода при горении электрической дуги, адсорбировали поверхностью алюминиевой пластины массой 250 г. Обработка этой поверхности смесью гексана с толуолом в отношении 95:5 приводила к вымыванию и последующему выделению чистого фуллерена  $C_{60}$ . Увеличение содержания толуола в растворе до 50% позволяло выделить чистый фуллерен  $C_{70}$ . Дальнейшее последовательное увеличение содержания толуола в растворе дало возможность выделить четыре желтоватые фракции, которые были подвергнуты повторному хроматографическому анализу на алюминиевой поверхности. В результате удалось выделить практически в чистом виде фуллерены  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и  $C_{94}$ . Следует отметить, что при указанном способе получения высших фуллеренов удается получить только 3...4 % высших фракций.

### Оптические свойства Фуллеренов

Фуллерены уникальны по своим оптическим свойствам [7], [27], [28]. В этих системах соблюдается удачное сочетание малого времени жизни состояния  $S_1$ , высокого квантового выхода в триплетное состояние и большое время жизни последнего, а также высоких значений сечений поглощения у возбужденных синглетных и триплетных состояний, заметно превышающих таковые для основного состояния [27], [28]. Это позволяет реализовать в среде с высокой исходной прозрачностью интенсивное поглощение в канале триплетных или возбужденных синглетных состояний. Проведенные экспериментальные исследования эффекта нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов и соединений на их основе открывают возможности использования таких растворов в качестве ключевого элемента оптических затворов — ограничителей интенсивного лазерного излучения. Действительно, как показано в [29], снижение прозрачности растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в метилхлориде и в толуоле под действием излучения второй гармоники неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм и длительность импульса 7 нс) существенно. Так, раствор  $C_{60}$  с исходной прозрачностью 63% ограничивал интенсивность проходящего излучения значением  $\sim 10^7$  Вт·см<sup>-2</sup>, в то время как раствор с прозрачностью 80% характеризовался пороговой интенсивностью излучения, примерно на порядок

более высокой. Такого же порядка оказалась пороговая интенсивность раствора  $C_{70}$  в толуоле с прозрачностью 70%. На рис. 2.7 представлены зависимости выходного излучения от падающего для отмеченных ранее растворов.

При этом управлять указанными параметрами в растворах фуллеренов гораздо проще, чем в материалах, традиционно используемых для подобных целей (например, индантрон, фталоцианин хлоралюминия и др.). Пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор на основе фуллеренов, в несколько раз ниже соответствующего значения для материалов, традиционно используемых в указанных целях.

Физический механизм, объясняющий принцип действия оптического затвора на основе фуллеренов, связан с тем обстоятельством, что при поглощении молекулой  $C_{60}$  или  $C_{70}$  кванта света с  $\lambda = 532$  нм образуется молекула в возбужденном состоянии, которая характеризуется сечением поглощения\* данного кванта, в несколько раз превышающим соответствующее значение для невозбужденной молекулы [7]. Энергетическая диаграмма уровней, участвующих в эффекте ограничения оптического излучения достаточно адекватно описана в работах [27], [28]. Схема уровней приведена на рис. 2.8.

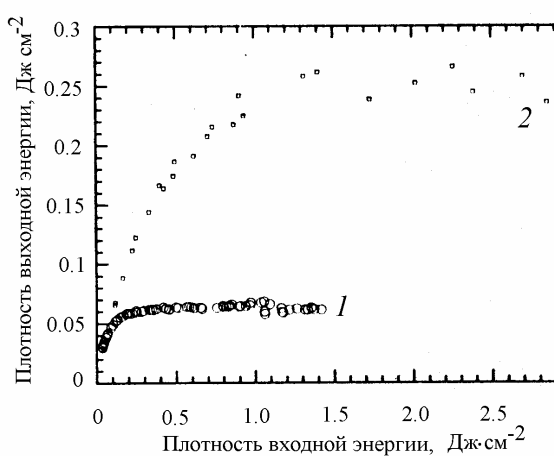


Рис. 2.7. Оптическое ограничение растворов  $C_{60}$  в толуоле с прозрачностью, %: 1 — 63 и 2 — 80

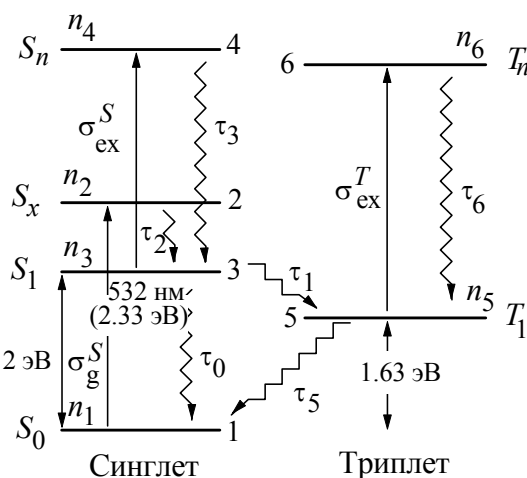


Рис. 2.8. Энергетическая диаграмма уровней

Ограничение оптического излучения основано на механизме обратного насыщенного поглощения света с возбужденного электронно-колебательного уровня молекулы фуллерена [27]–[29]. Следует отметить, что в научных физических журналах, публикуемых на английском языке, этот механизм получил название “reverse saturable absorption” (RSA). Лазерный импульс возбуждает молекулу фуллерена из основного состояния  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_x$ ; на

рис. 8 сечение поглощения для этого перехода обозначено как  $\sigma^{S_g}$ . Молекула из состояния  $S_x$  быстро релаксирует в равновесное состояние  $S_1$  за время релаксации  $\tau_2$ . Переход из состояния  $S_1$  может происходить по двум путям:  $S_1 \rightarrow S_0$  и в триплетное метастабильное состояние  $T_1$  молекулы. Синглетно-триплетное взаимодействие имеет высокую вероятность, поскольку разница уровней по энергии составляет  $\sim 0.4$  эВ [28] и квантовый выход в триплетное состояние близок к единице. Поэтому основным механизмом заселения триплетного состояния является внутримолекулярный переход электрона с изменением его спина. Далее поглощение света может происходить с возбужденного состояния  $S_1$  в более высокие возбужденные состояния  $S_n$  (сечение поглощения  $\sigma^{S_{ex}}$ ) и из триплетного состояния  $T_1$  в более высокие триплетные состояния  $T_n$  (сечение поглощения  $\sigma^{T_{ex}}$ ). Релаксация из этих состояний обратно в первое возбужденное состояние происходит очень быстро за время  $\tau_3$  ( $S_n \rightarrow S_1$ )  $\approx$   $\tau_6$  ( $T_n \rightarrow T_1$ ). Времена переходов и релаксаций энергетических уровней приведены в табл. 2.2. [28].

Таблица 2.2

Значения времен переходов и релаксаций энергетических уровней для фуллерена C60

$\tau$	Переход	Время
$\tau_0$	$S_1 \rightarrow S_0$	650 пс
$\tau_2$	$S_x \rightarrow S_1$	$\sim 1$ пс
$\tau_3; \tau_6$	$S_n \rightarrow S_1$	$\sim 1$ фс
	$T_n \rightarrow T_1$	$\sim 1$ фс
$\tau_1$	$S_1 \rightarrow T_1$	1.2 нс
$\tau_5$	$T_1$	$40 \pm 4$ мкс; $49 \pm 1$ мкс

Переход из триплетного  $T_1$  состояния в основное (за счет излучательных процессов) запрещен. Разрушение этого состояния происходит, по-видимому, путем столкновения при межмолекулярных взаимодействиях либо с фуллеренами, либо с молекулами матрицы, например растворителя. Время жизни в триплетном состоянии зависит от чистоты соединений.

Если сечение поглощения из основного состояния в возбужденное больше, чем из возбужденного в вышележащее возбужденное состояние ( $\sigma^{S_g} > \sigma^{S, T_{ex}}$ ), то наблюдается насыщенное поглощение с основного состояния, т. е. просветление среды. Если  $\sigma^{S_{ex}} \approx \sigma^{T_{ex}} > \sigma^{S_g}$ , то происходит поглощение света с возбужденных синглетного или триплетного

состояния, причем поглощение увеличивается с ростом интенсивности падающего света из-за роста населенности возбужденных состояний. Действуют механизм RSA и ограничение пропускания света через среду. Если длительность светового импульса больше, чем время синглетно-триплетной интерконверсии ( $\tau_{\text{light}} > \tau_1$ ), то триплетное метастабильное состояние выступает как накопитель возбужденных молекул и RSA реализуется при переходах  $T_n \rightarrow T_1$ . Если выполняется соотношение  $\tau_{\text{light}} < \tau_1$ , т. е. длительность светового импульса меньше времени синглет-триплетной интерконверсии, то RSA осуществляется при переходах  $S_n \rightarrow S_1$ . Следует заметить, что детальное изучение эффекта ограничения оптического излучения в растворах  $C_{60}$  в толуоле (в рамках механизма обратного насыщенного поглощения) было проведено в работах [27], [30], [31]. Там же установлено существенное влияние на эффект ограничения процесса фотоиндуцированного рассеяния.

Как показано в [27], [28], для молекул  $C_{60}$  механизм RSA, а значит и эффект оптического ограничения излучения, действуют в диапазоне длин волн 400...700 нм; при  $\lambda < 400$  нм  $\sigma_g^S > \sigma^{S,T_{\text{ex}}}$ , при  $\lambda > 700$  нм сечение поглощения  $\sigma_g^S$  становится слишком малым. Для фуллерена  $C_{70}$  и выше ( $C_{78}$ ,  $C_{84}$  и др.) ограничение излучения может быть объяснено механизмом RSA даже в более длинноволновой области, чем 700 нм.

Однако исследования, проведенные авторами работ [32], [33] позволяют существенно расширить, по сравнению с данными работы [28], область поглощения фуллерена  $C_{60}$  при  $\lambda > 700$  нм. Действительно, как было обнаружено, в пленках  $C_{60}$  происходит фотоиндуцированное увеличение поглощения в области оптических переходов 1.6 и 2.3 эВ, запрещенных в молекуле  $C_{60}$ , и длинноволновое смещение разрешенного перехода 3.5 эВ при фотоинжекции\* электронно-дырочных пар. Фотоинжекция осуществлялась непрерывным аргоновым лазером ( $h\nu = 2.54$  эВ) либо импульсным эксимерным лазером на  $\text{XeCl}$  ( $h\nu = 4.03$  эВ) с длительностью импульса 20 нс и частотой повторения 20 Гц; при этом средняя плотность мощности составляла  $\sim 60$  мВт·см<sup>-2</sup>, а пиковая — примерно 150 кВт·см<sup>-2</sup>. Оптическое возбуждение позволяло создавать в пленке фуллерена малые изменения концентрации носителей, однородные по объему пленки. Среди возможных моделей самой вероятной авторы [32], [33] считают модель гибридизации\* симметричных волновых функций состояний, определяющих низкоэнергетичную область фундаментального поглощения фуллерена, с антисимметричной функцией, ответственной за дипольно-разрешенный переход 3.5 эВ. При этом степень гибридизации возрастала с увеличе-

нием межмолекулярного взаимодействия при оптическом возбуждении электронно-дырочных пар. Было также замечено, что усиление межмолекулярного взаимодействия может привести к фотополимеризации  $C_{60}$ , приводящей к долгоживущим изменениям физических свойств фуллеренов. Таким образом, с учетом результатов исследований температурной зависимости фундаментального поглощения фуллерена фотоиндуцированные изменения можно объяснить в рамках модели гибридизованных электронных состояний.

Изучение спектральных особенностей, фотопроводимости и нелинейно-оптических свойств, в том числе эффекта ограничения оптического излучения, в тонких пленках фуллеренсодержащих сопряженных органических систем проведено в ряде работ, например в [34]–[42]. Особенности ослабления лазерного пучка в видимом диапазоне спектра объясняются за счет доминирующей роли механизма насыщенного поглощения; а проявление эффекта ограничения излучения в ближнем инфракрасном диапазоне ( $\lambda = 1064, 1315$  нм) — в рамках процесса комплексообразования между органическим донором и фуллереном. Следует отметить, что введение фуллеренов в органические сопряженные системы приводит к изменению структурных, спектральных, фотопроводниковых, масс-спектрометрических и нелинейно-оптических свойств органических матричных материалов. Нахождение корреляции в изменениях указанных свойств позволяет существенно расширить области использования фуллеренов и материалов на их основе.

### **Светоиндуцированное изменение показателя преломления в фуллеренсодержащих тонких пленках сопряженных систем**

В настоящее время системы с фуллеренами эффективно используются для записи голограмм [34], [43]–[49], удвоения и утроения частоты лазерного излучения [50], [51]. В публикации [34] изучено влияние концентрации молекул  $C_{60}$  и интенсивности записывающих пучков на дифракционную эффективность фоторефрактивных\* полимеров. Существенное увеличение отклика за счет переноса заряда при комплексообразовании в фуллеренсодержащих материалах продемонстрировано в пико- и фемтосекундном диапазонах записи в работе [44]. Запись голографических решеток в поливинилкарбазоле и в пленках полиметилметакрилата была проведена авторами работ [43], [45]. Показано [45], что при облучении тонких пленок полиметилметакрилата первые порядки дифракции возникали при плотности энергии записи  $\sim 25...30$  мДж·см<sup>-2</sup>, с увеличением плотности мощности до двух пороговых значений появлялись второй и третий порядки дифракции. Ди-

намика стирания голографической решетки в фуллеренсодержащих композитных органических материалах изучена в публикации [47]. Первые эксперименты по динамической записи голограмм на пленках фуллеренсодержащих полиимидов и 2-циклооктиламин-5-нитропиридина (COANP), а также диспергированных жидкокристаллических структур на их основе были проведены в работах [48], [49].

При этом фуллерены могут быть использованы при создании пассивных (функционирующих без приложения электрического поля) и активных (при электрическом питании) оптоэлектронных устройств, например дифракционных голографических элементов и модуляторов света на их основе [52], [53]. Процесс обратимой записи голографической решетки в данных системах основан на обратимых вариациях показателя преломления среды. При высоких интенсивностях лазерного луча показатель преломления среды становится зависимым от интенсивности света и в данных структурах реализуется высокочастотный эффект Керра.

Вначале следует рассмотреть его проявление в более простой классической системе — кварце [54]–[56], а затем сравнить данные для полученных значений нелинейной рефракции  $n_2$  и нелинейной восприимчивости\* третьего порядка  $\chi^{(3)}$  с соответствующими значениями этих величин для фуллеренсодержащих материалов.

В изотропных нелинейных средах низшей нелинейностью, отличной от нуля, является кубичная. Материальное уравнение такой среды имеет вид [54]–[56], что показано формулой (1):

$$P = (E + \chi^{(3)}E^3). \quad (2.1)$$

В этом же приближении показатель преломления среды  $n$  определяется формулой  $D = E + 4\pi P = \varepsilon E = n^2 E$ , откуда получим выражение (2.2):

$$n = \sqrt{1 + 4\pi P / E}. \quad (2.2)$$

Подставив (2.1) в (2.2) и учитывая относительную малость нелинейного слагаемого, получим выражение (2.3) для показателя преломления изучаемой среды:

$$n = n_0 + \frac{2\pi}{n_0} \chi^{(3)} E^2, \quad (2.3)$$

в формуле (2.3)  $n_0$  определяется выражением (2.4):

$$n_0 = \sqrt{1 + 4\pi\chi} \quad , \quad (2.4)$$

где  $\chi(1)$  — линейная восприимчивость.

Выразим квадрат напряженности электрического поля через интенсивность  $I$  световой волны. Пользуясь формулой  $I = cE^2/8\pi$ , получим для показателя преломления формулу (2.5):



$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.5)$$

где  $n_2$ , стоящий в формуле (2.5), определяется из формулы (2.6)

$$n_2 = \frac{16\pi^2}{n_0 c} \chi^{(3)} \quad (2.6)$$

Здесь  $n_0$  — линейный показатель преломления среды,  $c$  — скорость света.

Из формулы (2.5) видно, что в средах с кубической нелинейностью показатель преломления зависит от интенсивности света. Этот эффект приводит к самовоздействию световых волн, в частности, к таким эффектам, как самофокусировка светового пучка, фазовая самомодуляция импульса, бистабильность резонатора, заполненного нелинейной средой, и т. п. Величина  $n_2$ , имеющая размерность обратной интенсивности света, является удобной характеристикой кубической нелинейности среды. Например, для кварца  $n_2 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$ . В различных публикациях дается значение нелинейной рефракции  $n_2 = (2.5-3) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ . Значение  $\chi^{(3)}$  для кварца равно  $\sim 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{эрг}^{-1}$ .

Конкретный механизм, приводящий к нелинейности типа (2.5), может быть связан, например с поворотом анизотропных молекул в поле мощной поляризованной световой волны. (Этот эффект достаточно медленный, по сравнению с электронной поляризуемостью среды.) Поскольку такой же механизм лежит в основе двойного лучепреломления света, наведенного постоянным электрическим полем (“эффект Керра”), зависимость показателя преломления от интенсивности света называют *высокочастотным эффектом Керра*, а нелинейность (2.5) — *нелинейностью керровского типа*.

Проведем численные оценки. Оценим кубическую нелинейную оптическую восприимчивость. Типичное значение показателя преломления для кварца составляет  $n = 1.5$ . Линейная оптическая восприимчивость (связана с показателем преломления среды  $n$  и равна 0.1. Для оценки кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  пользуются материальным уравнением среды, согласно которому размерность  $\chi^{(3)}$  определяется формулой (2.7):

$$\chi^{(3)} = \chi^{(1)}/E^2. \quad (2.7)$$

Воспользуемся формулой (2.7) для количественной оценки. Поскольку восприимчивость есть характеристика вещества, в качестве напряженности электрического поля  $E$  в (7) следует подставить некоторое значение, характерное для среды. Характерным масштабом поля в среде является напряженность внутриатомного электрического поля, которую можно оценить по формуле (2.8)

$$E_{\text{ат}} = e/a^2, \quad (2.8)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $a$  — размер атома. Полагая  $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ,  $a = 0.5 \cdot 10^{-8}$  см (боровский радиус), получим

$$E_{ат} = 2 \cdot 10^7 \text{ СГСЭ}. \quad (2.9)$$

Если теперь подставить (2.9) в (2.7), то получим для  $\chi(3)$  формулу (2.10):

$$\chi(3) = 2.5 \cdot 10^{-16} \text{ СГСЭ} = 2.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{эрг}^{-1}. \quad (2.10)$$

Реальное значение  $\chi(3)$  для кварца равно  $10\text{--}14 \text{ см}^3 \cdot \text{эрг}^{-1}$ . Имеются, однако, материалы, обладающие значительно более высокой кубической восприимчивостью. К ним относятся фуллерены, а также материалы, сенсibilизированные фуллеренами. Данные о нелинейной рефракции и нелинейной восприимчивости третьего порядка для некоторых из этих материалов будут приведены далее.

Представляет интерес сравнить между собой значения линейной и нелинейной поляризации среды [54]–[56]. Например, ограничиваясь нелинейностью третьего порядка, можно записать выражение (2.11):

$$P_{нл}^{(3)} / P_{л} = (E / E_{ат})^2. \quad (2.11)$$

Оценим значение отношения  $E/E_{ат}$ . Интенсивность света  $I$  связана с напряженностью поля  $E$  световой волны формулой  $I = cE^2 / 8\pi$ . Отсюда  $E = \sqrt{8\pi I / c}$ . Полагая  $I = 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} = 10^{16} \text{ СГСЭ}$ ,  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , получим  $E = 3 \cdot 10^3 \text{ СГСЭ}$ . Отсюда, используя (2.9), получим формулу (2.12):

$$E / E_{ат} = 10^{-4} \quad (2.12)$$

Таким образом, для данной интенсивности света ( $10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) относительное значение нелинейной поляризации оказывается весьма малым. Тем не менее, нелинейный эффект может быть сильным благодаря тому, что он может накапливаться в процессе распространения световой волны.

Вернемся к средам с фуллеренами. Рассмотрим проявление светоиндуцированного изменения показателя преломления на примере системы “органическая сопряженная\* матричная молекула — фуллерен” [57], [58]. Данная система может быть представлена структурой “полиимид-С70” [57]. В качестве матрицы могут быть выбраны также: поливинил карбазол, СОАНР, N-(4-нитрофенил)-(L)-пролинол (NPP) и другие органические сопряженные системы.

Структура молекулы полиимида, являющегося системой с выраженным донорно-акцепторным взаимодействием, представлена на рис. 2.9 [59]. Исследованные образцы представляли собой тонкие пленки полиимидов (толщиной  $\sim 2 \dots 4$  мкм), нанесенные на стеклянные подложки методом центрифугирования раствора фоточувствительного состава в тетрагидрофуране.

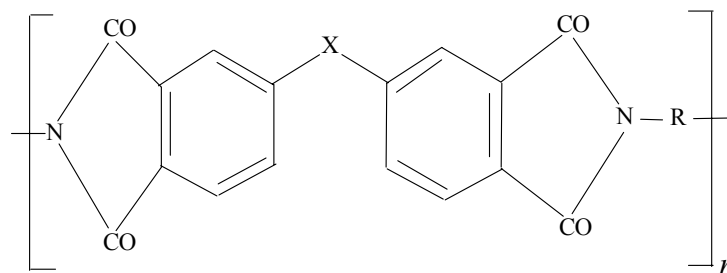


Рис. 2.9. Структура мономерного звена молекулы полиимида 6В.

X — мостиковая группа в диимидном фрагменте,  
R — ароматическая гетероатомная группировка электронодонорного характера

В качестве сенсбилизаторов применялись фуллерены C<sub>70</sub> в количестве 0.2 мас.% по отношению к полиимиду. Запись голографической решетки осуществлялась второй гармоникой ( $\lambda = 532$  нм) импульсного неодимового лазера с длительностями импульса 20 нс и 400 пс. Два луча, используемых для записи синусоидальной дифракционной решетки, формировали на поверхности пленки пятно диаметром ~5 мм. Плотность энергии записи в плоскости пленки составляла диапазон 0.1...3.5 Дж·см<sup>-2</sup>. Пространственная частота, на которой проводились исследования, ~100 мм<sup>-1</sup>. Исследование образцов проводилось по дифракционной методике. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.10.

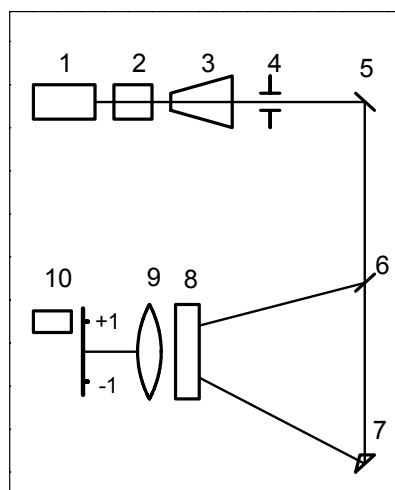


Рис. 2.10. Экспериментальная установка для записи дифракционных решеток:

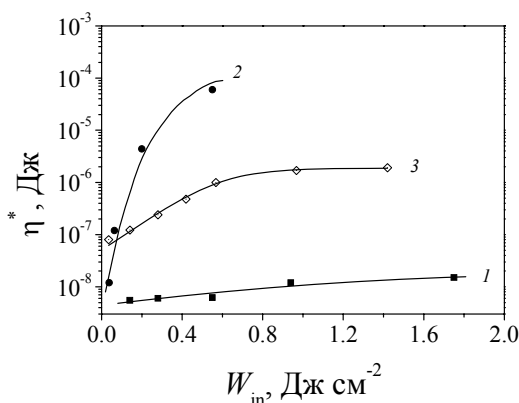
1 — Nd:YAG-лазер;  
2 — преобразователь во вторую гармонику;  
3 — телескоп; 4 — диафрагма; 5 — поворотное зеркало ( $R \sim 99.9\%$  на  $\lambda = 532$  нм); 6 — делительное зеркало ( $R \sim 49.9\%$  на  $\lambda = 532$  нм); 7 — призма;  
8 — образец; 9 — линза;  
10 — фотоэлектронный умножитель

Основные результаты проведенных исследований представлены на рис. 2.11, где показана зависимость отклика системы в первом порядке дифракции от плотности энергии записывающего излучения. Кривые 1, 2, и 3 соответствуют образцам полиимида 6В: чистого (кривая 1) и сенсбилизированного фуллереном C<sub>70</sub> (кривые 2 и 3).

Последние данные отличаются условиями лазерной засветки: кривая 2 получена в наносекундном режиме, кривая 3 — при исследо-

ваниях в пикосекундном диапазоне длительностей лазерного импульса. Видно, что соответствующие значения фотоотклика для несенсибилизированной фуллереном конкретной органической системы имели значения, по крайней мере, на 3-4 порядка меньше, чем полученные для образцов с добавкой фуллеренов. Заметим также, что величина отклика в первом порядке дифракции в наносекундном диапазоне на порядок превышает таковую для пикосекундного диапазона, что определенно связано с существенным влиянием термической нелинейности в данных системах при их облучении лазерными импульсами в наносекундном диапазоне длительностей.

Рис. 2.11. Зависимость отклика ( $\eta^*$ ) в первом порядке дифракции от плотности падающей энергии ( $W_{in}$ ):  
 1 — чистый полиимид;  
 2 — полиимид с 0.2 мас.% C<sub>70</sub> при длительности импульса 20 нс;  
 3 — полиимид с 0.2 мас.% C<sub>70</sub> при длительности импульса 400 пс



Отмеченные особенности существенного увеличения дифракционной эффективности, а следовательно, и наведенного изменения показателя преломления могут быть объяснены на основе спектральных особенностей, термического поведения исследуемых образцов, а также фоторефрактивного эффекта в них. Имея энергию сродства к электрону  $\sim 2.65$  эВ, что в два раза превышает энергию сродства к электрону внутримолекулярного матричного акцепторного фрагмента полиимида бВ, фуллерены выступают как более сильные сенсибилизаторы и доминируют над акцепторными фрагментами внутримолекулярных комплексов, образуя комплексы с их донорными фрагментами, что способствует увеличению фотопереноса носителей заряда в указанных системах. При этом градиент поля, образующийся при изменении пути переноса зарядов (от внутримолекулярного донорного полиимидного фрагмента не на его внутримолекулярный акцепторный фрагмент, а на фуллереновую молекулу) приводит к фоторефрактивному\* эффекту в данных структурах при их взаимодействии с лазерным излучением видимого диапазона спектра. Стоит отметить, что изменение фоторефрактивных свойств данных систем коррелирует со сдвигом спектра поглощения в сторону длинных волн, появлением дополнительного пика поглощения в ближнем ИК-диапазоне и проявляется в структурных изменениях системы, связанных с переходом донорного фрагмента молекулы полиимида из нейтральной тетрагональной формы к ионизованной планарной под действием лазерного излучения, что приводит к

эффективному перекрытию электронных оболочек молекулы полиимида и фуллерена и способствует комплексообразованию между донорным фрагментом полиимида и фуллереном.

Светоиндуцированное изменение показателя преломления  $\Delta n_i$  в фуллеренсодержащей тонкой пленке полиимида может быть оценено на основе данных на рис. 2.11 и при использовании известного соотношения [60], определяемого формулой (2.13):

$$\eta = I_1 / I_0 = (\pi \Delta n_i d / 2\lambda)^2, \quad (2.13)$$

где  $\eta$  — дифракционная эффективность;  $I_1$  — интенсивности в первом порядке дифракции;  $I_0$  — падающее излучение;  $\Delta n_i$  — наведенное изменение показателя преломления;  $d$  — толщина пленки;  $\lambda$  — длина волны излучения лазера.

В указанной фуллеренсодержащей полиимидной пленке  $\Delta n_i$  изменяется от  $2.15 \cdot 10^{-4}$  до  $4,68 \cdot 10^{-3}$  в наносекундном режиме лазерной засветки и от  $3.71 \cdot 10^{-4}$  до  $5.04 \cdot 10^{-4}$  — в пикосекундном режиме. При этом плотность падающей энергии увеличивается от 0.03 до 0.6 Дж·см<sup>-2</sup>.

Следует отметить тот факт, что для несенсибилизированного полиимида  $\Delta n_i$  практически не изменяется. Кроме того, светоиндуцированное изменение показателя преломления при введении фуллеренов в сопряженные системы более существенно, чем при введении ряда красителей. Например, для другой сопряженной органической системы — на основе молекул COANP — было показано, что при введении красителя TCNQ (7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane) светоиндуцированное изменение  $\Delta n_i$  при облучении системы Кг<sup>+</sup>-лазером ( $\lambda = 676$  нм) составляет значения  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  [61], что существенно ниже данных, представленных в работе [58] при исследовании фуллеренсодержащих пиридиновых структур в наносекундном диапазоне ( $\Delta n_i \sim 3.16 \cdot 10^{-4} \dots 6.89 \cdot 10^{-3}$  при изменении плотности падающей энергии с 0.03 до 0.9 Дж·см<sup>-2</sup>).

Спектральные сдвиги фуллеренсодержащих пиридиновых систем также более значимы при использовании фуллеренов [39]. Естественно, что полученные значения светоиндуцированного изменения показателя преломления системы существенно влияют на нелинейное поглощение в целом. Общая тенденция, намеченная в ряде научных публикаций, в том числе в [34], такова: уже при введении всего 0.2 мас.% молекул фуллерена C<sub>60</sub> в фоторефрактивные полимеры их дифракционная эффективность может быть увеличена более чем в 20 раз.

Отмеченное изменение наведенного показателя преломления  $\Delta n_i$  для фуллеренсодержащих пленок полиимида предполагает большое

значение нелинейной рефракции  $n_2$  и нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ . Определим значения нелинейного коэффициента  $n_2$  и нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  на основании вычислений, сделанных ранее. Используем следующие соотношения [56], описываемые нижеприведенной формулой (2.14)

$$n_2 = \frac{\Delta n_i}{I}, \quad (2.14)$$

а также формулой (2.15)

$$\chi^{(3)} = \frac{n_2 n_0 c}{16\pi^2}. \quad (2.15)$$

В формулах (2.14) и (2.15)  $n_2$  — нелинейный показатель преломления среды;  $n_0$  — линейный показатель преломления среды;  $I$  — интенсивность световой волны;  $c$  — скорость света.

Тогда для пленки полиимида с 0.2 мас.% фуллерена C70 при плотности энергии падающей волны  $0.6 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  и  $\Delta n_i = 4.68 \cdot 10^{-3}$  значения  $n_2$  и  $\chi^{(3)}$  составят  $0.78 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$  и  $2.64 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{эрг}^{-1}$  соответственно. Данные для нелинейной рефракции  $n_2$  и нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  представлены в табл. 2.3. Там же приведены значения соответствующих параметров для других оптических материалов, в том числе для ранее рассмотренного кварца.

Полученные значения нелинейных коэффициентов указывают на возможность использования фуллеренсодержащих полиимидов, а также других фотопроводящих полимеров и мономеров, в качестве эффективных нелинейно-оптических материалов не только для ограничения лазерного излучения и для записи голограмм, но и для преобразования по частоте лазерного излучения. Кроме того, данные табл. 2.3 однозначно определяют место фуллеренсодержащих органических структур среди других систем нелинейной оптики, например, кремниевых неорганических полупроводниковых структур.

Таблица 2.3.

Нелинейно-оптические коэффициенты материалов

Материал	$n_2$ , $\text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$	$\chi^{(3)}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{эрг}^{-1}$	$T$ , К	Ссылка на источник
CS <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-14}$	$10^{-12}$	300	[56]
Кварц	$3 \cdot 10^{-16}$	$10^{-14}$	300	[56]
Пленка C <sub>60</sub>	—	$0.7 \cdot 10^{-11}$	—	[62]
— " —	—	$8.7 \cdot 10^{-11}$	—	[63]
— " —	—	$2 \cdot 10^{-10}$	—	[64]
Пленка C <sub>70</sub>	—	$2.6 \cdot 10^{-11}$	—	[63]
Полиимид + C <sub>70</sub>	$0.78 \cdot 10^{-10}$	$2.64 \cdot 10^{-9}$	—	[57]
Si	$10^{-10}$	$10^{-8}$	300	[56]
Жидкий кристалл	$10^{-4}$	$10^{-3}$	300	[56]

## **Преобразование частот лазерного излучения в фуллеренсодержащих средах**

Как было показано, фуллерены обладают высокими значениями оптической нелинейной восприимчивости третьего порядка. В работах [50], [64] пленку фуллерена C<sub>60</sub> толщиной 60 нм, напыленную на кварцевую подложку, облучали линейно-поляризованным излучением лазера на длине волны  $\lambda = 1064$  нм и наблюдали эффект удвоения и утроения частоты. Длины волн выходного излучения составили 532 и 355 нм соответственно. Оцененное из результатов экспериментов значение нелинейной восприимчивости третьего порядка составило  $\chi(3) = 2 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ.

В табл. 2.3 представлены значения нелинейной восприимчивости третьего порядка для тонких пленок C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> соответственно, полученные при использовании различных методов исследования, описанных в литературных источниках [56], [57], [62]–[64]. Указанные значения оптической нелинейности ставят фуллерены на одно из первых мест среди нелинейных материалов на молекулярной основе, существенно расширяя области их использования.

Первые эксперименты по генерации третьей гармоники в пленках фуллеренсодержащего полиимида были описаны в работе [51]. Для сенсбилизации полиимида использовался фуллерен C<sub>70</sub>. Основная частота соответствовала излучению с  $\lambda = 1064$  нм.

Нелинейные оптические свойства фуллеренов могут быть использованы при создании нелинейных оптических элементов для оптических цифровых процессоров, для защиты глаз и оптических датчиков от интенсивного излучения, в дифракционных элементах для записи голограмм, а также для преобразования частот лазерного излучения.

### **Применение фуллеренов и материалов на их основе в технике и медицине**

#### **Лазерные абсорберы видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра**

В настоящее время для объяснения эффекта ограничения излучения в видимом диапазоне спектра используются следующие механизмы: обратное насыщенное поглощение с возбужденных электронно-колебательных уровней молекул; двухфотонное поглощение; поглощение на свободных носителях; рассеяние; термический нагрев за время действия лазерного импульса; светоиндуцированное изменение показателя преломления; комплексообразование и др.

- Изучались растворы фуллеренов в разных растворителях, тонкие пленки чистых фуллеренов, тонкие пленки фуллеренсодержащих полимеров, жидкокристаллические системы с фуллеренами, фуллеренсодержащие золь-гельные матрицы и др. Исследования проводи-

лись в нано-, пико- и фемтосекундных диапазонах, на длинах волн от 527 до 750 нм и в ближнем ИК. Для различных составов определены пороговые значения начала эффекта ограничения, соответствующие значениям падающей энергии  $E_{in}$ , при которых начинается нелинейное пропускание. Например, для растворов фуллеренов в толуоле [28], [45] эффект ограничения начинается при падающей энергии плотностью  $W_{in} \sim 0.5 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ , а уровень оптического насыщения пропускания излучения соответствует  $\sim 100 \text{ мДж}\cdot\text{см}^{-2}$ . В ряде работ для раствора  $C_{60}$  в толуоле уровень оптического насыщения пропускания определен как  $\sim 15 \text{ мДж}\cdot\text{см}^{-2}$  [65], а для системы полистирола с добавкой фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  это значение составляет  $\sim 20 \text{ мДж}\cdot\text{см}^{-2}$  [66]. Следует заметить, что порог эффекта определяется концентрацией вводимой фуллереновой добавки либо процентным содержанием фуллеренов в растворе. При этом с увеличением концентрации фуллеренов в растворе уровень ограничения снижается, например с 165 до 45  $\text{мДж}\cdot\text{см}^{-2}$  при увеличении концентрации фуллеренов в два раза и с 100 до 60  $\text{мДж}\cdot\text{см}^{-2}$  [28] при увеличении концентрации  $C_{60}$  в 2.5 раза. В работе по исследованию фуллеренсодержащих полиимидных пленок [38] уровень оптического ограничения снижался с 130...135 до 105...110  $\text{мДж}\cdot\text{см}^{-2}$  при увеличении концентрации фуллереновой смеси с 0.25 до 0.5 мас.%. В данном случае полиимидные пленки были сенсibilизированы смесью фуллеренов в соотношении  $C_{60}:C_{70} = 87:13$ .

- Заметим, что крайне низкий уровень, на котором начиналось ограничение, был найден в фуллеренсодержащих жидкокристаллических системах, — он составил  $\sim 10^{-6} \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  [67], [68].

- Сложность экспериментального определения сечения поглощения существенно ограничила число работ, в которых были проведены подобные оценки, однако относительные измерения позволяют заключить, что сечение поглощения с возбужденного состояния молекул фуллерена отличается от сечения поглощения с основного состояния на 2-5 порядков [69].

- Стандартная схема для изучения нелинейного пропускания фуллеренсодержащих сред в видимом диапазоне спектра при использовании второй гармоники импульсного неодимового лазера приведена на рис. 2.12. Излучение лазера пропускается через нелинейную структуру (раствор фуллеренов в разных растворителях, жидкий кристалл, сенсibilизированный фуллеренами, тонкие пленки фуллеренсодержащих органических материалов и т. п.). Определяется также пропускание образцов, содержащих различное количество фуллереновых добавок.



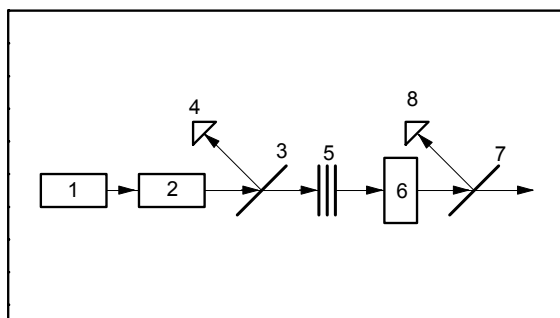


Рис. 2.12. Экспериментальная установка для исследования оптического ограничения: 1 — импульсный Nd-YAG-лазер; 2 — преобразователь во вторую гармонику; 3,7 — делители пучка; 4, 8 — фотодиоды; 5 — светофильтры; 6 — тестируемый образец

Недавно установлено, что в качестве нелинейного абсорбера видимого диапазона спектра могут быть использованы углеродные однослойные нанотрубки\*. Они же могут применяться в технических устройствах для эффективной защиты от лазерного излучения [70]. Напомним, что явление насыщенного поглощения фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов состоит в резком снижении их оптической прозрачности при превышении некоторого значения мощности падающего излучения. Отсюда — перспектива их использования для ограничителей оптической энергии в устройствах, защищающих людей и технику от мощного лазерного облучения. Детальные исследования установили, что ограничители на основе фуллерена  $C_{60}$  активны в области длин волн 532 нм. Существенно более широкий спектральный диапазон охватывают ограничители на основе углеродных многослойных нанотрубок. В настоящее время к многослойным нанотрубкам присоединились и однослойные, до этого обсуждаемые лишь в работах теоретиков. Нанотрубки получали в дуговом разряде с графитовыми электродами (катализатор — смесь на основе никеля и иттрия). Образующиеся при этом на поверхности катода однослойные нанотрубки имели диаметр 1.4 нм и длину несколько микрометров. Содержание нанотрубок в очищенном катодном осадке достигало 80%. В качестве нелинейной поглощающей ячейки использовали оптически однородную водную суспензию, содержащую пучки однослойных нанотрубок с диаметром в диапазоне между 10 и 30 нм. При длине оптического пути 5 мм прозрачность ячейки для излучения с длиной волны 532 нм составила 70%. Источником излучения служил неодимовый лазер с длиной волны 1064 либо 532 нм и длительностью импульсов 7 нс. Эффект оптического ограничения наблюдали при обоих значениях длины волны лазера, причем пороговое значение энергии лазерного импульса для разных длин волн составило  $3.8 \cdot 10^{-6}$  и  $2.6 \cdot 10^{-5}$  соответственно. Увеличение интенсивности падающего излучения на три порядка выше пороговой приводило примерно к стократному снижению оптической прозрачности суспензии. Эти характеристики ставят однослойные углеродные нанотрубки на первое место среди всех материалов, используемых в качестве нелинейных оптических ограничителей. Физический

же механизм обнаруженного эффекта пока до конца не понят. Однако уже сейчас ясно, что этот механизм не имеет ничего общего с тем, который присущ молекулам фуллеренов и который связан с заселением триплетного электронного уровня молекулы  $C_{60}$ , поглощающего оптическое излучение.

Среди общего перечня требований к нелинейным абсорберам, включающим: высокий уровень линейного пропускания фуллереносодержащих сред при низких интенсивностях лазерной засветки; низкий порог ограничения; низкую цену; широкий динамический диапазон; широкий спектральный диапазон, последнее требование имеет существенное значение, поскольку позволяет работать с невидимыми для глаз источниками излучения, существенно ослабляя их интенсивность.

До настоящего времени не дано адекватного объяснения эффекту ограничения лазерного излучения в ИК-диапазоне, однако в ряде работ показана возможность реализации устройств, ограничивающих интенсивный лазерный пучок в ИК-области. В качестве примера следует остановиться на некоторых немногочисленных исследованиях, которые касаются изучения эффекта ограничения в фуллереносодержащих материалах. В работе [41] было обнаружено нелинейное пропускание в системе фталоцианин–цинк, сенсibilизированной фуллереном  $C_{60}$ , при облучении последней импульсами лазера на длине волны  $\lambda = 1064$  нм в наносекундном диапазоне длительностей. Установлено, что при начальном пропускании  $\sim 75\text{...}80\%$  (при малых плотностях падающей энергии) система практически прозрачна и ограничивает лазерный луч вдвое при высоких значениях падающей энергии. Авторы [41] объяснили свои результаты (рис. 2.13) наряду с проявлением механизма обратного насыщенного поглощения процессом комплексообразования в системе с ярко выраженным донорно-акцепторным взаимодействием.

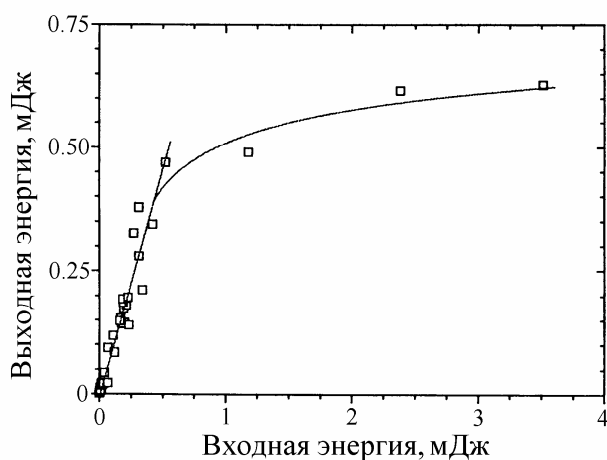


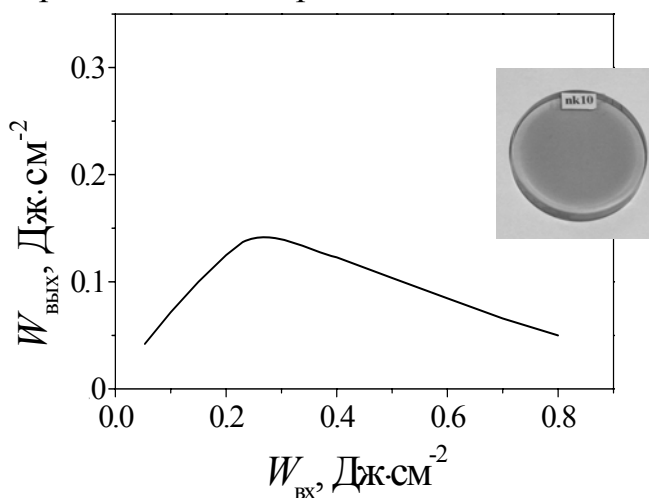
Рис. 2.13. Зависимость выходной энергии от падающей для системы фталоцианин–цинк, сенсibilизированной  $C_{60}$

В публикации [71] изучались растворы фуллеренов в воде и  $CS_2$ . Обнаружено восьмикратное ослабление лазерного излучения при облучении образцов импульсами наносекундной длительности на длине

волны 1064 нм. Показано, что нелинейное пропускание обусловлено сложными термодинамическими процессами в фуллеренсодержащей жидкости при ее нагреве лазерными импульсами с плотностью энергии падающего пучка  $\sim 10 \dots 100 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ .

В работе [72] зарегистрированы комплексы с переносом заряда между молекулами фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и группой органических доноров, ответственные за поглощение на  $\lambda = 900 \text{ нм}$ , а в работе [42] реализовано 16-кратное ослабление лазерного луча при облучении системы полиимид- $C_{70}$  иодным фотодиссоциативным лазером на  $\lambda = 1315 \text{ нм}$ . Полученные данные представлены на рис. 2.14.

Рис. 2.14. Зависимость плотности выходной энергии излучения от плотности входной энергии для тонкой плёнки на основе сенсibilизированного полиимида 6В. На вставке показан общий вид фуллеренсодержащей тонкой пленки, нанесенной на стеклянную подложку



Одним из способов управления эффектом ограничения является использование обнаруженного в работе [73] существенного влияния излучения лампы-вспышки, обеспечивающей накачку иодного лазера. Пик поглощения самого фуллерена  $C_{70}$ , близкий к 470 нм, попадал в широкополосный спектр лампы-накачки, что вызывало дополнительное снижение уровня плотности падающей энергии в 10 раз. Таким образом, в работе [73] была показана возможность управления эффектом ограничения в ИК-диапазоне за счет учета схемных и спектральных особенностей системы.

В настоящее время исследования в ИК-диапазоне спектра являются перспективной областью исследования. Действительно, с одной стороны, эти исследования интересны с фундаментальной точки зрения, поскольку затрагивают вопросы взаимодействия лазерного излучения длинноволнового диапазона спектра с атомными и молекулярными объектами. С другой стороны, такого рода исследования определяют реальную возможность практического использования нелинейных абсорберов в ИК-технике, в том числе в приборах защиты глаз человека и технических датчиков от интенсивной световой волны ИК-диапазона.

## **Использование фуллеренов в качестве основы лекарственных препаратов**

Высокая химическая активность молекул фуллерена, имеющих большое число (именно, 60 — для фуллерена  $C_{60}$ ) свободных связей, придает ей способность присоединять различные радикалы, в том числе биологически активные. Основное препятствие для быстрого внедрения фуллеренов в медицинскую практику связано с нерастворимостью молекул фуллеренов в воде, что затрудняет их введение в живой организм. Данная проблема была решена подбором водорастворимой молекулы, образующий комплекс с фуллереном [74]. Например, фуллерен  $C_{60}$  удается перевести в водорастворимую форму образованием комплекса с поли(*N*-винилпирролидоном) (ПВП). Содержание фуллерена в комплексе, мольная масса которого близка к 10 000, составляет 1%. В результате экспериментов, проведенных на куриных эмбрионах, а также на клетках почки собаки, обнаружена антивирусная активность подобных комплексов по отношению к вирусу гриппа А. Антивирусная активность препарата сопоставима с соответствующей характеристикой известного антигриппозного препарата — ремантадина. При этом эффективная доза фуллерена (в мольном исчислении) существенно ниже, чем эффективная доза ремантадина. Кроме того, фуллереносодержащие комплексы в отличие от ремантадина не токсичны. Следует отметить, что сам ПВП, используемый в качестве носителя фуллерена, противовирусной активностью не обладает. По-видимому, механизм влияния фуллерена на биологические объекты проявляется в том, что при взаимодействии фуллереносодержащего комплекса с биологическими системами он распадается с выделением свободной молекулы фуллерена, которая и проявляет свою антивирусную активность. Последняя же связана с почти идеальной сферической формой молекулы  $C_{60}$ , что в сочетании с ее размером (диаметр 0.7 нм) позволяет рассчитывать на мембранотропное\* противовирусное действие молекул фуллерена, создающих чисто механические препятствия для проникновения вирусов внутрь клеток зараженного организма.

### **Использование фуллеренов для расщепления ДНК**

Один из путей введения молекул фуллерена в биологическую систему связан с созданием водорастворимых молекулярных комплексов, в которых молекула фуллерена полностью или частично заключена в клетку более крупной водорастворимой молекулы. Примерами таких соединений могут служить молекулы, относящиеся к классу калликсаренов, имеющих внутреннюю полость, размер которой больше молекулы фуллерена. С данными системами были проведены эксперименты по фоторасщеплению молекул ДНК при воздействии УФ- и ви-

димого излучений [75]. Комплекс “каликсарен–фуллерен”, растворимый в воде, получали при ультразвуковой обработке водного раствора каликсарена (3 ммоль/л) в течение 10 мин, после чего раствор перемешивался в течение 3 дней и в течение 15 мин подвергался сверхзвуковой обработке. Максимальная концентрация фуллеренов в водном растворе составила 0.24 ммоль/л, что соответствует мольному отношению каликсарен:фуллерен ~ 2:1. Линейный размер фуллеренсодержащего комплекса составил 1.4 нм.

Способность нового комплекса влиять на расщепление молекул ДНК в присутствии видимого излучения значительно превысила соответствующее значение для традиционного в подобных экспериментах фуллеренового комплекса на основе поливинилпирролидона. Результаты данных экспериментов позволяют существенно продвинуться в эффективности изучения структуры и функций ДНК.

### **Использование нанотрубок для исследования биологических объектов**

Установлено, что нанотрубки биологические объекты не повреждают [76]. Такие нанотрубки используют в атомно-силовых микроскопах\*, которые являются одним из эффективнейших методов изучения структуры микроскопических биологических объектов. Сам же метод очень чувствителен к размерам и форме зондирующего щупа. Обычно, в качестве щупа используют пирамидальные микрозонды из Si или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с радиусом кривизны острия, часто превышающим 10 нм. Эти зонды накладывает значительные ограничения на величину горизонтального разрешения; более того, пирамидальная форма зонда затрудняет его применение при исследовании узких и глубоких объектов. Значительного прогресса в зондовой технологии можно добиться при использовании многослойных углеродных нанотрубок, прикрепленных к вершине кремниевого зонда, достигая существенного преимущества при исследовании глубоких трещин и структур с высокой крутизной. Кроме того, нанотрубки обладают свойством упругого продольного изгиба при усилии выше критического. Это ограничивает значение максимального усилия, приложенного к образцу, что предотвращает возникновение разрушений в тонких органических и биологических объектах.

Биологические объекты исследуются с помощью зондов из многослойных и однослойных нанотрубок. Применение зондов с многослойными трубками позволило улучшить разрешение на 12...30% и исследовать объекты шириной на 3...8 нм меньше, чем при использовании самых лучших Si-зондов. Зонды с однослойными нанотрубками позволяют исследовать объекты диаметром на 10...15 нм меньше, чем при использовании

Si-зондов. Улучшение разрешения достигается за счет снижения эффективного радиуса нанотрубного зонда: 9 нм у зонда с многослойными нанотрубками по сравнению с 13...20 нм у Si-зонда. Еще большее разрешение получено с однослойными нанотрубками со средним эффективным радиусом 3 нм. Отдельные нанотрубки имели радиус всего 0.5-0.7 нм.

### **Рентгеновский аппарат с катодом на основе углеродных нанотрубок**

Создан рентгеновский аппарат с катодом на основе углеродных нанотрубок [77]. Благодаря своеобразной геометрии углеродной нанотрубки значение напряженности электрического поля в окрестности ее наконечника в сотни раз превышает усредненное по объему. Отсюда — их уникальные эмиссионные характеристики. В результате действия такого эффекта усиления поля автоэлектронная эмиссия нанотрубчатого катода происходит при относительно низком приложенном напряжении (0.5-1 кВ вместо 10...20 кВ, характерных для традиционных термоионных катодов). В отличие от традиционно используемых термоионных катодов, новый катод не требует подогрева, что облегчает создание компактных переносных устройств. Исключаются также повреждения, связанные с химическим взаимодействием остаточных молекул  $H_2O$  и  $O_2$  с горячей поверхностью металлического катода.

Эксперименты проводили в вакуумной камере, оснащенной бериллиевым окном для прохождения рентгеновских лучей, при токе пучка 1.5 мкА и давлении  $\sim 2.7 \cdot 10^{-5}$  Па. Ток пучка регулировали изменением напряжения, подаваемого на контрэлектрод. Конструкцией камеры предусматривалась возможность замены нанотрубного катода на стандартный термоэмиссионный. Плотность нанотрубок на эмитирующей поверхности катода составляла  $6 \cdot 10^7$  мм<sup>-2</sup>.

Первым объектом исследования стала большая интегральная схема. Тестирование проводили при типичном значении ускоряющего напряжения 60 кВ. На рентгеновском снимке были ясно различимы золотые провода диаметром 30 мкм. Сравнение изображений интегральной схемы, полученных с помощью термоэмиссионного и нанотрубного катодов, указывает на существенное преимущество последнего в качестве формируемых изображений. Многие детали интегральной схемы, видимые с помощью трубки с нанотрубным катодом, с термоионным катодом не различимы. Вторым удачным тестируемым объектом стал лист “живого” дерева. Ставилась задача ответить на вопрос о механизме транспортировки питания через прожилки. Измерения производили при ускоряющем напряжении 10 кВ и времени экспозиции 1 ч. Рентгеновские трубки с углеродными нанотрубными катодами обеспечивают

не достижимое ранее высокое качество изображения объекта, и при этом не происходит повреждения живых тканей.

## **Заключение к части II**

Фуллерены, открытые в середине 80-х годов прошлого столетия, в настоящее время интенсивно исследуются в силу своих уникальных физических свойств. Рассматриваются различные модели их образования, методы введения в различные фоточувствительные среды, способы тестирования. Изучаются газообразные, твердотельные, жидкокристаллические системы, золь–гель-структуры и растворы фуллеренов в различных растворителях. Исследуются структурные, химические, спектральные, фотопроводниковые, масс-спектрометрические, электрические, нелинейно-оптические свойства фуллеренов и материалов на их основе; изучаются механизмы взаимодействия излучения широкого диапазона спектра (с различной длительностью импульса и разных энергетических диапазонов) с данными системами. Определяются перспективы использования фуллереносодержащих сред в различных областях науки и техники. Каждая из перечисленных областей по своему интересна и познавательна.

В настоящее время, к сожалению, отсутствуют учебники, в которых на уровне современных представлений рассматривались бы свойства фуллеренов и определялись возможности их использования. Практически нет литературы по изучению нелинейных оптических свойств фуллеренов, особенно в инфракрасном диапазоне спектра. Существуют достаточно подробные обзоры, указанные в списке литературы к данному учебному пособию [5]–[8], [28], однако журнальный материал не всегда доступен широкой студенческой аудитории, к тому же не все периодические издания можно найти через сеть Internet. Можно использовать зарубежное издание [78], содержащее информацию в этой области знаний, но в большинстве библиотек оно также отсутствует. Автор надеется, что настоящее учебное пособие, которое, конечно, не может охватить все вопросы и проблемы, возникающие при исследовании фуллеренов и материалов на их основе, дает адекватное, хотя и краткое представление о структуре и об оптических свойствах фуллеренов и показывает перспективность изучения органических сопряженных материалах на их основе. В учебном пособии кратко рассмотрены вопросы использования фуллеренов в качестве ограничителей лазерного излучения, для голографической записи оптической информации, для генерации гармоник лазерного излучения, в медицине. Автор надеется, что каждая из рассмотренных областей изучения фуллеренов и материалов на их основе найдет своих последователей и скрупулезных исследователей.

Весьма полезными для автора были беседы с проф.И.М. Белоусовой (ФГУП НПК «ГОИ им.С.И.Вавилова»), коллегами из Европы (Prof.

Ivan Kityk, Poland; Prof. Francois Kajzar, France) и Америки (Dr. J.Grote). Автор благодарит своих коллег-соратников по работе: к.т.н., доцента кафедры КЭОП «ЛЭТИ» А.В. Мезенова, к.физ.-мат.н., ст.н.с. В.И. Студенова, к.т.н., вед.н.с. Ю.Е. Усанова, н.с. П.Я. Васильева (лаб. «Фотофизика фуллеренсодержащих сред и голографических технологий ФГУП НИК «ГОИ им.С.И.Вавилова») за помощь в работе и участие в подготовке терминологического словаря данного учебного пособия. Автор признателен своим аспирантам и студентам, обучающимся в СПбГТУ «ЛЭТИ» и «ИТМО», которые участвовали в научно-технических семинарах, международных конференциях и способствовали распространению знаний, отмеченных в пособии.

## Список литературы к части II

1. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162-163.
2. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. М.: Мир, 1981. 638 с.
3. Иванов В. А., Привалов В. Е. Применение лазеров в приборах точной механики. СПб: Политехника, 1993. 215 с.
4. Solid C60: a new form of carbon / W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354-358.
5. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер C<sub>60</sub> — новая форма углерода // УФН. 1991. Т. 161, № 7. С. 173-192.
6. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163, № 2. С. 33-60.
7. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977-1009.
8. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167, № 9. С. 945-972.
9. Мастеров В. Ф. Физические свойства фуллеренов // Сорос. образ. журн. 1997. № 1. С. 92-99.
10. Беседы с Ю. А. Осипьяном о фуллеренах // ПерсТ. 1999. Т. 6. Вып. 9. С. 1-4.
11. Rotational reorientation dynamics of C<sub>60</sub> in various solvents. Picosecond transient grating experiments / I. V. Rubtsov, D. V. Khudjakov, V. A. Nadtochenko et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 229, № 4-5. P. 517-523.



12. Rubtsov I. V., Khudiakov D. V., Nadtochenko V. A. Orientational behavior of C<sub>70</sub> singlet excited molecules in solution studied by picosecond transient grating experiments // *Molecular Materials*. 1996. Vol. 7, № 1-4. P. 247-249.
13. Solubility of C<sub>60</sub> in a variety of solvents / R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 3379-3383.
14. Beck M. T., Mándi G. Solubility of C<sub>60</sub> // *Fuller. Sci. Technol.* 1997. Vol. 5, № 2. P. 291-310.
15. Krätschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 170, № 2-3. P. 167-170.
16. Нерушев О. А., Сухинин Г. И. Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита // *ЖТФ*. 1997. Т. 67, № 2. С. 41-49.
17. Образование фуллеренов в дуговом разряде / Д. В. Афанасьев, А. А. Богданов, Г. А. Дюжев, А. А. Кругликов // *ЖТФ*. 1997. Т. 67, № 2. С. 125-128.
18. Влияние C<sub>60</sub> на термостойкость привитого к нему полиэтиленгликоля / Л. М. Шибает, Т. А. Антонова, Л. В. Виноградова и др. // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 23, № 18. С. 19-24.
19. Особенности термодеструкции поли-N-винилпирролидона, сшитого молекулами фуллерена C<sub>60</sub> / Л. М. Шибает, Т. А. Антонова, Л. В. Виноградова и др. // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 23, № 18. С. 87-92.
20. Влияние фуллерена на термостойкость свободного и привитого к нему полистирола / Б. М. Гинзбург, А. О. Поздняков, В. Н. Згонник и др. // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22, № 4. С. 73-77.
21. О механизме термодеструкции полистирола, привитого к фуллерену C<sub>60</sub> / Б. М. Гинзбург, А. О. Поздняков, О. Ф. Поздняков, Б. П. Редков // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25, № 20. С. 25-30.
22. High-aspect-ratio nanometer-pattern fabrication using fullerene-incorporated nanocomposite resists for dry-etching application / Tomohiro Shibata, Tetsuyoshi Ishii, Hiroshi Nozawa, Toshiaki Tamamura // *Jap. J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 36, № 12B. P. 7642-7645.
23. Wang Y., Suna A. Fullerenes in photoconductive polymers. Charge generation and charge transport // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 5627-5638.

24. Synthesis and some properties of charge transfer complexes of C<sub>60</sub> with asymmetric donors of tetrathiafulvalene family / D. V. Konarev, Yu. M. Shul'ga, O. S. Roshchupkina, R. N. Lyubovskaya // J. Phys. Chem. Solids. 1997. Vol. 58. P. 1869-1872.
25. Лозовик Ю. Е., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. 1997. Т. 167, № 7. С. 751-774.
26. Афанасьев Д. В., Дюжев Г. А., Кругликов А. А. Потoki углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов // ЖТФ. 2001. Т. 71, № 5. С. 134-135.
27. Concentration and wavelength dependence of the effective third-order susceptibility and optical limiting of C<sub>60</sub> in toluene solution / S. Couris, E. Koudoumas, A. A. Ruth, S. Leach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. Vol. 8. P. 4537-4554.
28. Структурные, физико-химические и нелинейно-оптические свойства / В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, В. П. Будтов и др. // Опт. журн. 1997. Т. 64, № 12. С. 3-37.
29. Tutt L. W., Kost F. Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions // Nature. 1992. Vol. 356. P. 225-226.
30. О механизме оптического ограничения лазерного излучения фуллеренсодержащими средами / В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, Е. А. Гавронская и др. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87, № 5. С. 845-852.
31. Широкополостные, быстродействующие нелинейно-оптические ограничители видимого диапазона на основе фуллеренсодержащих сред / В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, Е. А. Гавронская и др. // Опт. журн. 1999. Т. 66, № 8. С. 50-56.
32. Баженов А. В., Горбунов А. В., Волкодав К. Г. Фотоиндуцированные изменения фундаментального поглощения в пленках C<sub>60</sub> // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. Вып. 5. С. 326-328.
33. Фотоиндуцированное поглощение света пленками C<sub>60</sub> в диапазоне 0.08-4.0 эВ / А. В. Баженов, А. В. Горбунов, М. Ю. Максимук, Т. Н. Фурсова // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. Вып. 1, № 7. С. 246-256.
34. C<sub>60</sub> sensitization of a photorefractive polymer / S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, W. E. Moerner // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61, № 25. P. 2967-2969.
35. Optical limiting with C<sub>60</sub> in polymethyl methacrylate / A. Kost, L. Tutt, M. B. Klein et al. // Opt. Lett. 1993. Vol. 18, № 5. P. 334-

- 336.
36. Effect of C<sub>60</sub> doping on electrical and optical properties of poly[(disilanylene)oligophenylenes] / K. Hosoda, R. Tada, M. Ishikawa, K. Yoshino // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Pt 2. Vol. 36, № 3B. P. L372-L375.
  37. Photoinduced electron transfer processes of C<sub>60</sub>-doped poly(*N*-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis / A. Itaya, I. Sizzuki, Y. Tsuboi, H. Miyasaaka // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101, № 26. P. 5118-5123.
  38. Kamanina N. V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Förster model // *Opt. Commun.* 1999. Vol. 162, № 4–6. P. 228–232.
  39. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP / N. Kamanina, A. Barrientos, A. Leyderman et al. // *Molecular Materials.* 2000. Vol. 13, № 1-4. P. 275-280.
  40. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate / Z. Lu, S. H. Goh, S. Y. Lee et al. // *Polymer.* 1999. Vol. 40. P. 2863-2867.
  41. Optical limiting in the near infrared: a new approach / G. Ruani, M. Biscarini, M. Cavallini et al. // Abstract booklet of 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. P. 69.
  42. Fullerene-doped  $\pi$ -conjugated organic systems under infrared laser irradiation / N. V. Kamanina, I. V. Bagrov, I. M. Belousova et al. // *Opt. Commun.* 2001. Vol. 194, № 4–6. P. 367-372.
  43. Orczyk M. E., Zieba J., Prasad P. N. Photorefractivity in polymeric composite materials // *Proceed. SPIE.* 1993. Vol. 2025. P. 298-309.
  44. Ultrafast holography and transient-absorption spectroscopy in charge-transfer polymers / D. W. McBranch, E. S. Maniloff, D. Vacar, A. J. Heeger // *Proc. SPIE.* 1997. Vol. 3142. P. 161-173.
  45. Нелинейно-оптические свойства фуллеренсодержащих сред / В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, В. Г. Беспалов и др. // *Опт. журн.* 1997. Т. 64, № 9. С. 82-84.
  46. Ono H., Saito I., Kawatsuki N. Orientational photorefractive effects observed in poly(vinyl alcohol)/liquid crystal composites // *Appl. Phys. B.* 1998. Vol. B66, № 4. P. 527-529.
  47. Dynamics of photorefractive grating erasure in polymeric composites / Y. Cui, B. Swedek, N. Cheng et al. // *Journ. of Appl. Phys.* 1999.

- Vol. 85, № 1. P. 38-43.
48. Holographic recording in thin C<sub>70</sub>-doped polymer organic films / N. V. Kamanina, L. N. Kaporskii, V. N. Sizov, D. I. Stasel'ko // *Opt. Commun.* 2000. Vol. 185, № 4–6. P. 363–367.
  49. Каманина Н. В., Сизов В. Н., Стаселько Д. И. Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллеренсодержащих  $\pi$ -сопряженных органических систем // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 1. С. 5-7.
  50. Optical second- and third-harmonic generations in C<sub>60</sub> film / H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Maruyama et al. // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 2.* 1991. Vol. 30. P. L1397-L1398.
  51. Frequency conversion of picosecond radiation in fullerene-doped polyimide films and colloidal metals / R.A. Ganeev, A. I. Ryasnuansky, N. V. Kamanina et al. // *J. Opt. B: Quantum and Semiclassical Optics.* 2001. Vol. 3, № 3. P. 88-92.
  52. Kamanina N. V., Kozhevnikov N. M., Vasilenko N. A. Comparative investigations on dynamic characteristics of optically addressed liquid crystal spatial light modulators with photosensitive layers based on polyimide doped with dyes and fullerenes // *Proc. SPIE.* 1999. Vol. 3633. P. 122–128.
  53. Kamanina N. V., Vasilenko N. A. LC SLM based on fullerene doped polyimide // *Nonlinear Optics.* 2000. Vol. 25. P. 207-212.
  54. Новые физические принципы оптической обработки информации / Под ред. С. А. Ахманова, М. А. Воронцова. М.: Наука, 1990. 400 с.
  55. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.
  56. Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.
  57. Каманина Н. В. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в системе полиимид-фуллерен // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 6. С. 960-964.
  58. Kamanina N. V. Peculiarities of optical limiting effect in  $\pi$ -conjugated organic systems based on 2-cyclooctylamino-5-nitropyridinedoped with C<sub>70</sub> // *J. Opt. A: Pure and Applied Optics.* 2001. Vol. 3, № 5. P. 321–325.
  59. Фотопроводниковые свойства некоторых растворимых ароматических полиимидов / П. И. Дубенсков, Т. С. Журавлева, А. В. Ванников и др. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1988. Т. XXX,

- № 6. C. 1211–1217.
60. Collier R. J., Burckhardt C. B., Lin L. H. Optical Holography. New York and London: Acad. Press. 1971.
  61. Sutter K., Hulliger J., Günter P. Photorefractive effects observed in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane // Solid State Commun. 1990. Vol. 74. P. 867-870.
  62. Liu Huimin, Taheri B., Weiyi Jia. Anomalous optical response of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in toluene // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, № 15. P. 10166-10169.
  63. Third order nonlinear optical properties of fullerenes / F. Kaizar, C. Taliani, M. Muccini et al. // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2284. P. 58-68.
  64. Li J., Feng J., Sun J. Quantum chemical calculation on the spectra and nonlinear third order optical susceptibility // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 203. P. 560-564.
  65. Nonlinear optical properties of Buckminsterfullerene solutions / D. Brandelik, D. McLean, M. Schmitt et al. // Proc. of Electrical, Optical and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials Symposium, Boston (USA), December 2-6, 1991. P. 361-366.
  66. Optical limitation and bistability in fullerene / Fucheng Lin, Jiran Zhao, Ting Luo et al. // J. of Appl. Phys. 1993. Vol. 74, № 3. P. 2140-2142.
  67. Nonlinear optical phenomena in fullerene-doped liquid crystal films and fibers / I. C. Khoo, H. Li, Y. Liang et al. // Proc. SPIE. 1995. Vol. 2530. P. 134-148.
  68. Ячейки Бормана как “оптические переключатели / М. В. Грязнова, В. В. Данилов, Н. В. Каманина и др. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85, № 6. С. 1020-1023.
  69. McEwan K., Hollins R. Two-photon-induced excited-state absorption in liquid crystal media // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2229. P. 122-130.
  70. Singlewall carbon nanotubes for optical limiting / L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 307, № 5-6. P. 317-319.
  71. Riehl D., Fougeanet F. Thermodynamic modeling of optical limiting mechanisms in carbon-black suspension (CBS) // Nonlinear Optics. 1999. Vol. 21. P. 391-398.
  72. New complexes of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> with organic donor DBTTF: Synthesis, some properties and crystal structure of DBTTF-C<sub>60</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (DBTTF=dibenzotetrathiafulvalene) / D. V. Konarev, Y. V. Zubavichus, Yu. L. Slovokhotov et al. // Synthetic Metals.

1998. № 92. P. 1-6.
73. О возможности управления эффектом оптического ограничения маломощным световым сигналом / Н. В. Каманина, И. В. Багров, И. М. Белоусова, А. П. Жевлаков // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91, № 1. С. 1-3.
  74. Противовирусная активность фуллерена C<sub>60</sub> в комплексе с поли(N-винилпирролидоном) / О. И. Киселев, К. Н. Козелецкая, Е. Ю. Меленевская и др. // Докл. РАН. 1998. Т. 361, № 4. С. 547-549.
  75. Water-soluble [60]fullerene-cationic homoоxacalix[3]arene complex which is applicable to the photocleavage of DNA / Atsushi Ikeda, Tsukasa Hatano, Masaru Kawaguchi et al. // Chem. Comm. 1999. Vol. 15. P. 1403-1404.
  76. Carbon nanotube tips: High-resolution probes for imaging biological systems / S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury Jr., Ch. M. Lieber // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120, № 3. P. 603-604.
  77. Carbon nanotubes as electron source in an X-ray tube / H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78, № 117. P. 2578-2580.
  78. The Fullerenes / Ed. by H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox. Oxford: Pergamon Press Ltd. 1993. 318 p.

## **Список рекомендуемой литературы к части II**

1. The Fullerenes / Ed. by H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox. Oxford: Pergamon Press Ltd. 1993. 318 p.
2. Новые физические принципы оптической обработки информации / Под ред. С. А. Ахманова, М. А. Воронцова. М.: Наука, 1990. 400 с.
3. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер C<sub>60</sub> — новая форма углерода // УФН. 1991. Т. 161, № 7. С. 173-192.
4. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163, № 2. С. 33-60.
5. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977-1009.
6. Каманина Н. В. Новые оптические материалы – фуллерены. Свойства и области применения: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2002. 60 с.
7. Каманина Н. В. Жидкие кристаллы — перспективные материалы оптоэлектроники. Свойства и области применения: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2004. 84 с.

## Приложение к части I и II пособия

В приложении приводятся термины и понятия, встречающиеся в части I и части II учебного пособия и, возможно, требующие дополнительного объяснения для студентов, специализирующихся в области материаловедения, оптоинформатики, физической электроники и нанотехнологий. Термины и понятия даны в *алфавитном порядке* с указанием источника, используемого для пояснения и/или цитирования. Часть материала получена через сеть Internet.

**Аберрации** (от лат. *aberratio* – уклонение) – искажения изображений, получаемых в оптических системах (линзах, микроскопах, фотоаппаратах и т. д.). Различают геометрические и хроматические аберрации. *Геометрическая* аберрация оптической системы – искажения изображений, возникающие вследствие использования широких пучков света или пучков света, падающих наклонно к главной оптической оси системы. Геометрические аберрации проявляются в искривлении изображения и характеризуют несовершенство оптической системы в монохроматическом свете. *Хроматическая* аберрация оптической системы – искажения изображений, вызываемые использованием немонахроматического (например, белого) света. Они обусловлены дисперсией света (зависимостью абсолютного показателя преломления  $n$  вещества от частоты света  $\nu$ ) в линзах и призмах оптической системы и проявляются в образовании цветной каймы у изображения.

[*Источник*: Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 9)].

**Ахиральность** – свойство системы быть тождественной своему зеркальному отражению или, если это не так, то система должна быть рацемической (1:1) смесью правой и левой форм вещества.

[*Источник*: П. де Жен, Физика жидких кристаллов / Пер. с англ.; Под ред. А. С. Сониной. М.: Мир, 1977. 400 с.].

*Хиральность* – понятие в стереохимии, характеризующее свойство объекта быть несовместимым со своим изображением в идеальном плоском зеркале.

[*Источник*: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 1445)].

**Вакуумная техника** (подборка материала по трактовке данного понятия была проведена старшим научным сотрудником лаборатории «Фотофизика фуллеренсодержащих сред и голографических технологий» ГОИ им.С.И.Вавилова» П.Я. Васильевым). Вакуум (от лат. *vacuum* – пустота) – состояние разреженного газа при давлении ниже атмосферного. Форвакуум ( $10^{-3} - 10^{-2}$  мм.рт.ст.) создается для нормальной работы насоса более высокого вакуума ( $10^{-8} - 10^{-4}$  мм.рт.ст.). Для создания форвакуума обычно используются механические насосы различных типов. Для создания высокого вакуума наиболее часто исполь-

зуются: диффузионные насосы, в которых захват газа струей пара происходит в результате диффузии газа в струю; турбомолекулярные насосы, в которых захват газа осуществляется по принципу обычного бытового пылесоса. Для успешного распыления в вакууме каких-либо материалов важно знать среднее расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными столкновениями с другими молекулами.

Это расстояние называется средней длиной свободного пробега и выражается формулой:

$$l = 1/\sqrt{2} \pi n \sigma^2,$$

где  $\sigma$  – диаметр молекулы;  $n$  – число молекул в кубическом сантиметре.

Ниже приведены значения средней длины свободного пробега для молекул азота, вычисленные по указанной выше формуле и получаемый уровень вакуума в рабочей камере: 760 мм рт.ст. –  $8.5 \times 10^{-6}$  см; 1 мм рт.ст. –  $6.5 \times 10^{-3}$  см;  $10^{-3}$  мм рт.ст. – 6.5 см;  $10^{-4}$  мм рт.ст. – 65 см;  $10^{-5}$  мм рт.ст. – 6.5 м;  $10^{-6}$  мм рт.ст. – 65 м;  $10^{-9}$  мм рт.ст. – 65000 м. Таким образом, при значениях длины свободного пути в диапазоне 65 см – 65000 м можно проводить процесс распыления в вакууме.

**Вязкость** – внутреннее трение. 1) Свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Количественно вязкость характеризуется значением величины  $\eta$ , называемой коэффициентом динамической вязкости (коэффициентом внутреннего трения). Величину  $1/\eta$  называют текучестью, а  $\nu/\rho$ , где  $\rho$  – плотность, – кинематической вязкостью. В Международной системе единиц (СИ) единицей величины  $\eta$  служит паскаль на секунду, а  $\nu$  – квадратный метр на секунду в минус первой степени. В системе СГСЭ  $\eta$  измеряют в П (пуазах), а  $\nu$  – в Ст (стоксах). Для пересчета: 1 П = 0.1 Па·с. 2) В твердых телах вязкостью называют свойство тел необратимо поглощать энергию при их пластической деформации; это работа деформации, отнесенная условно к поперечному сечению или объему образца.

*Вязкость ЖК.* Основное отличие уравнений, описывающих вязкоупругое состояние жидкокристаллического вещества, от соответствующих характеристик изотропной жидкости состоит в том, что кроме поступательного движения жидкости в них вводится информация об ориентационном движении директора  $\vec{n}$ .

[Источники: Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 95); Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов, М.: Физматлит, 2002. 224 с.]

**Гибридизация.** Известно, что электроны в атоме не подчиняются законам классической механики, а обладают свойствами и частицы (с



массой  $9.109 \cdot 10^{-31}$  кг) и волны (длина которой составляет около 100 пм; напомним, что  $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$ ). Двойственная природа электрона приводит к тому, что его движения нельзя описать так, как это делается для обычных тел и частиц. В частности, для электрона не существует понятия траектории его движения, нельзя также одновременно установить, где находится электрон в данный момент времени и в каком направлении он движется. При движении электрона можно говорить только о вероятности пребывания его в том или ином положении относительно ядра. Электрон как бы “размазан” в этом пространстве в виде некоторого облака, плотность которого убывает с увеличением расстояния от ядра. Такое пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется *электронным облаком*, или *электронной орбиталью*.

Орбитали различаются между собой формой, объемом и пространственным расположением. Смещение валентных (внешних) орбиталей, сопровождающееся выравниванием их по форме и по энергии, называется *гибридизацией*. Согласно понятию гибридизации, электроны в атомах и в молекулах распределяются не на “чистых” *s*- и *p*-орбиталях, а на усредненных, обладающих одинаковой энергией. Такие электронные орбитали называются *гибридными*. Их форма отличается от форм исходных *2s*- и *2p*-орбиталей и представляет собой неправильную “восьмерку”, один из “лепестков” которой значительно вытянут и имеет большую электронную плотность. Такие гибридные орбитали в большей степени, чем обычные, могут перекрываться с орбиталями других атомов. В связи с этим химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, прочнее связи с участием электронов негибридных (чистых) *s*- и *p*-орбиталей. Гибридизация осуществляется тогда, когда в образовании связей данного атома участвуют электроны разного типа (например, *s*- и *p*-электроны). В частности, для атома углерода возможны три типа гибридизации (три валентных состояния): *sp*<sup>3</sup>-гибридизация (смешение одной *2s*- и трех *2p*-орбиталей), *sp*<sup>2</sup>-гибридизация (смешение *2s*- и двух *2p*-орбиталей), *sp*-гибридизация (смешение одной *2s*- и одной *2p*-орбиталей).

[Источники: Артеменко А. И. Органическая химия: Учеб. для студ. сред. спец. учеб. завед. М.: Высш. шк., 1998. 544 с.; Хомченко Г. П. Химия для поступающих в вузы: Учеб. пособие. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1995. 447 с.].

**Гигроскопичность** (от греч. *hygros* – влажный и *skopéo* – наблюдаю) – свойство материалов поглощать (сорбировать) влагу из воздуха. Гигроскопичностью обладают смачиваемые водой (гидрофильные) материалы капиллярно-пористой структуры (например, древесина), в тонких капиллярах которых происходит конденсация влаги, а также хорошо растворимые в воде вещества (поваренная соль, сахар, концен-

трированная серная кислота), особенно химические соединения, образующие с водой кристаллогидраты. Количество поглощенной влажностью влаги (гигроскопическая влажность) возрастает с увеличением влагосодержания воздуха и достигает максимума при относительной влажности 100 %.

[*Источник:* Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 116)].

**Голография** (подборка материала по трактовке термина «*голография*») была проведена к.т.н., ведущим научным сотрудником лаборатории «Фотофизика фуллеренсодержащих сред и голографических технологий» ГОИ им.С.И.Вавилова» Ю.Е. Усановым) – это интерференционный метод регистрации световых волн, дифрагированных на объекте (предметная волна), который освещен когерентным светом. Дифрагированные волны интерферируют с согласованной с ними по фазе опорной волной. Если волны обладают достаточной степенью когерентности, разность фаз между предметной и опорной волной остается постоянной во времени; в результате возникает интерференционная картина с определенным распределением интенсивности. Фотографическая запись этой картины – *голограмма* содержит информацию о фазе, и об амплитуде дифрагированных волн. Восстановление волнового фронта происходит на втором этапе, когда голограмма освещается опорной волной. Голограммы обладают уникальным свойством – восстанавливать объемное изображение реальных предметов. Термин «голография» образован из двух греческих слов: *holos* – полный и *grapho* – пишу, что означает полную запись изображения.

[*Источники:* Кольер Р., Беркхарт К., Ли Л. Оптическая голография. М.: Мир., 1973. 540 с.; Денисюк Ю.Н. Принципы голографии (Лекции). Л.: Изд-во ГОИ им.С.И. Вавилова. 1979. 125 с. ].

*Динамическая голография* – является одним из приложений голографии и решает проблемы обращения волнового фронта для лазерного излучения на небольших объектах, перемещающихся в неоднородной и нестационарной среде.

[*Источники:* Чирцов А.С. Динамическая голография и проблема обращения волнового фронта // Соросовский образовательный журнал, №1, 2001: <http://nature.web.ru/db/msg.htm?mid=1182710guri=page3.html>].

**Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)** — метод научного исследования и физико-химического анализа материалов. ДСК позволяет определить термодинамические параметры веществ: теплоемкость, температуру, энтальпию, энтропию фазовых переходов, энергетические изменения различной природы. С помощью метода ДСК определяются кинетические характеристики процессов при изменении температуры материала.

Наибольшее распространение в научных исследованиях получили сканирующие калориметры фирмы “Perkin-Elmer” (модели DSC-2, DSC-7 и др.), а также отечественные разработки: калориметры ДСМ-2М, ДАК-1-1А, разработанные СКБ “Биоприбор” и ИХФ АН соответственно.

[Источник: Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия., 1990. 256 с.].

**Двулучепреломление ЖК максимальное.** Среди последних разработок ЖК-структур можно выделить системы с большим значением двулучепреломления:  $\Delta n > 0.4$ . Указанное значение оптической анизотропии достигнуто в ЖК с полярными NCS-группами. Эти системы характеризуются высокими значениями температуры плавления, увеличенной вязкостью, но, к сожалению, пониженной фотостабильностью.

[Источник: Gauza S., Wu J., Wu S.-T. Molecular engineering of high birefringence liquid crystals //Book for Abstracts of XV Conference on Liquid Crystals, 13–17 October 2003, Zakopane, Poland, P. 25].

**Дипольный момент** электрический – величина, характеризующая электрические свойства системы заряженных частиц. Дипольный момент  $p$  электронейтральной системы, состоящей из  $n$  заряженных

частиц, равен: 
$$p = \sum_{i=1}^n e_i r_i$$
, где  $e_i$  – заряд  $i$ -ой частицы,  $r_i$  – ее радиус-

вектор. Дипольный момент не зависит от выбора начала координат и определяется взаимным расположением и значениями зарядов в системе. Система из двух одинаковых по значению зарядов ( $-e$ ,  $+e$ ) образует электрический диполь с дипольным моментом  $p = el$ , где  $l$  – расстояние между зарядами, которому приписывается направление от отрицательного заряда к положительному. Электрический дипольный момент определяет (в первом приближении) электрическое поле нейтральной системы на больших по сравнению с ее размерами расстояниях и действие на нее внешних полей. При изменении дипольного момента такая система излучает электромагнитные волны (дипольное излучение).

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл., 1983 г., 928 с. (С. 162)].

**Дифракционная эффективность** – отношение интенсивности излучения, прошедшего в первый порядок дифракции к падающему излучению.

[Источник: трактовка автора].

**Инвертор** (от лат. *invertere* – обращать, превращать) – в электротехнике – устройство для преобразования постоянного электрического тока в переменный; в вычислительной технике – элемент вычислитель-

ной машины для преобразования сигнала одного знака (значения) в сигнал другого знака (значения); например, 1 в 0, сигнала положительной полярности – в сигнал отрицательной полярности.

[*Источник*: Современный словарь иностранных слов. СПб: “Дуэт”, 1994. 752 с. (С. 233)].

**Индикатриса** (от лат. *indico* – указываю, определяю, указательная поверхность) – вспомогательная поверхность, характеризующая зависимость свойств среды от направления. Для построения индикатрисы из одной точки проводят радиусы-векторы, длина которых пропорциональна величине, характеризующей данное свойство в данном направлении (например, электропроводность, показатель преломления, модули упругости).

Индикатриса в оптике изображает зависимость характеристик светового поля (яркости, поляризации) или оптических характеристик среды (отражательной способности, показателей преломления и др.) от направления. Например, индикатриса рассеяния дает зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния неполяризованного падающего света. Для получения индикатрисы из центра полярной диаграммы откладываются отрезки, изображающие в условном масштабе величины соответствующих векторов. Поверхность, на которой лежат концы этих векторов, и будет индикатрисой. Для оптически изотропных сред оптическая индикатриса – сфера.

[*Источник*: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 219)].

**Инжекция** — 1) ввод пучка заряженных частиц в ускоритель для дальнейшего ускорения или накопления частиц; 2) ввод носителей заряда через  $p$ - $n$ -переход или через контакт металл–полупроводник в область, где они являются неосновными. На данном принципе построены, например инжекционные лазеры, полупроводниковые приборы, в которых инверсия населенностей создается в результате инжекции электронов и дырок в область  $p$ - $n$ -перехода под действием электрического поля. Инжекционные лазеры имеют высокий КПД и широкий диапазон рабочих частот, но невысокую когерентность излучения.

**Фотоинжекция** — создание неравновесной концентрации носителей заряда при облучении среды светом, в том числе лазерным лучом.

[*Источники*: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 492); Баженов А. В., Горбунов А. В., Волкодав К. Г. Фотоиндуцированные изменения фундаментального поглощения в пленках  $C_{60}$  // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60, № 5. С. 326-328; Фотоиндуцированное поглощение света пленками  $C_{60}$  в диапазоне 0.08–4.0 эВ / А. В. Баженов, А. В. Горбунов, М. Ю. Макси-

мук, Т. Н. Фурсова // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. Вып. 1, № 7. С. 246-256.].

**Кристалл KDP** – кристалл дигидрофосфата калия,  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Монокристалл синтетический, бесцветный; выращивается из водных растворов методом медленного снижения температуры в статическом и в динамическом режимах. Хорошо растворяется в горячей воде и этиловом спирте. Молекулярная масса – 136.09; плотность –  $2.3383 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  при  $t=20^\circ\text{C}$ ; показатель преломления  $n_o=1.507$  и  $n_e=1.467$  при  $\lambda=632.8 \text{ нм}$ . Обладает хорошими акустическими, оптическими и нелинейными оптическими свойствами. В этом кристалле нелинейные оптические эффекты могут регистрироваться при очень высоких значениях напряженности электрического поля, соответствующих интенсивностям воздействующего лазерного пучка  $\sim 10^{13} \text{ Вт}/\text{см}^2$ .

*Кристалл DKDP* – кристалл дейтерированного дигидрофосфата калия.

[*Источник*: Акустические кристаллы: Справ. / А. А.Блистанов, В. С.Бондаренко, В. В.Чкалова и др. / Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 600 с.]

**Контрастное отношение** (от франц. *contraste* – контраст, противоположность) – отношение разности яркостей объекта и фона к их сумме. *Контраст* может быть определен как различие в глубине модуляции света, соотношение сигнал/шум, различие в степени почернения светочувствительного слоя. Контраст измеряется в децибелах или численных отношениях, приведенных к единице. Для большинства задач цифровой обработки сигналов достаточно обеспечить контрастное отношение 20...100, при обработке аналоговых сигналов и изображений требования гораздо выше: максимальный контраст должен быть 100...1000, или не хуже 20 децибел.

[*Источники*: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 622); Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 227); Пространственные модуляторы света / А. А. Васильев, Д. Касасент, И. Н. Компанец, А. В. Парфенов, М.: Радио и связь, 1997. 320 с.]

**Лазерная очистка** (подборка материала по трактовке данного понятия была проведена старшим научным сотрудником лаборатории «Фотофизика фуллеренсодержащих сред и голографических технологий» ГОИ им.С.И.Вавилова» П.Я. Васильевым) поверхности подложки перед нанесением покрытия методом вакуумного напыления является заключительным этапом очистки поверхности подложки. Цель лазерной очистки – удалить окончательно с поверхности остатки материалов, используемых для предварительной очистки. Как правило, это остатки органики и пылинки. Лазерная очистка осуществляется путем

концентрации лазерного пучка (наиболее удобен и используется для этой цели лазер непрерывного действия на длине волны 10.6 мкм) на поверхности подложки. При этом на поверхности создается температура в диапазоне сотен – тысяч градусов. Этот эффект и дает возможность осуществлять заключительный этап очистки путем испарения в вакууме остатков загрязнений с поверхности.

**Лецитины** (от греч. lekithos – яичный желток) – жироподобные органические вещества, содержащиеся во всех клетках, преимущественно в биологических мембранах; принадлежат к фосфатидам, т. е. к группе содержащих фосфор липоидов; препараты лецитинов используются в качестве лекарственных средств и в промышленности.

[Источник: Современный словарь иностранных слов. СПб: “Дуэт”, 1994. 752 с. (С. 338)].

**Масс-спектрометрия** (масс-спектрометрия, масс-спектральный анализ) – метод исследования вещества путем определения масс атомов и молекул, входящих в его состав, и их количеств. Совокупность значений масс и их относительных содержаний называется масс-спектром. В масс-спектрометрии используется разделение в вакууме ионов с разными отношениями массы  $m$  к заряду  $e$  под воздействием электрического или магнитного полей. Поэтому исследуемое вещество прежде всего подвергается ионизации. В случае жидких и твердых тел их либо предварительно испаряют, а затем ионизируют, либо же применяют поверхностную ионизацию. Чаще исследуют положительные ионы.

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 396)].

**Мезофаза** – часто употребляемый аналог более подходящего названия мезоморфная фаза (мезоморфный означает промежуточный).

[Источник: де Жен П. Физика жидких кристаллов / Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 400 с.].

**Мембрана** (от лат. membrana — перепонка) — 1) в теории упругости м. — закрепленная по контуру бесконечно тонкая пленка, модуль упругости которой в перпендикулярном направлении равен нулю; 2) в технике м. — тонкая пленка или пластинка (обычно, закрепленная по контуру). Используется в микрофонах, манометрах, гидравлических реле, для разделения объемов и т. п.; 3) в биологии м. — белково-липидная структура молекулярных размеров (не более 100 Å толщиной), расположенная на поверхности клеток (плазматическая м.) и внутриклеточных частиц — ядер, митохондрий и др. Обладая избирательной проницаемостью, регулирует в клетках концентрацию солей, сахаров, аминокислот и др. продуктов обмена веществ.

*Мембранотропное действие* — мембранообразующее действие. Тропизмы (от греч. tropos — поворот, направление) — направленные

ростовые движения..., вызванные односторонним действием какого-либо раздражителя, например, света, химических веществ и др.

[Источники: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 140, 786, 1350); Современный словарь иностранных слов. СПб: “Дуэт”, 1994. 752 с. (С. 624)].

**Микроскоп** (от микро- и греч. *skopeō* — смотрю, наблюдаю) — оптический прибор для наблюдения малых объектов, невидимых невооруженным глазом. Полезное увеличение м. ограничивается дифракцией и не превышает 1500. Бóльшего увеличения достигают, работая со светом меньшей длины волны (УФ м.) или с иммерсионной системой (пространство между объектом и объективом заполняют прозрачной жидкостью с высоким показателем преломления). Для наблюдения прозрачных объектов используют системы, основанные на интерференции света (фазово-контрастный м. и интерференционный м.). Для специальных исследований служат поляризационный м. (наблюдение в поляризованном свете), люминесцентный м. (для люминесцирующих объектов), инфракрасный м. (наблюдение в ИК-излучении), стереоскопический, проекционный, рентгеновский, телевизионный, высокотемпературный и др.

Оптический микроскоп дает возможность рассмотреть структуры с расстоянием между элементами до 0.25 мкм. Для наблюдения сверхмалых объектов [до нескольких десятых нанометров (1 нм = 10 Å)] применяют электронные микроскопы, в том числе *атомно-силовые*. Атомно-силовой микроскоп, практически безразличен к изменениям оптических или электронных свойств и дает информацию об истинной топографии поверхности.

[Источник: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (с. 801); Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 290)].

**Модуляция** (от лат. *modulatio* – мерность, размеренность) – изменение по заданному закону во времени параметров, характеризующих какой-либо стационарный физический процесс. Примеры модуляции: изменение по определенному закону амплитуды, частоты или фазы гармонического колебания для внесения в колебательный процесс требуемой информации; изменение во времени интенсивности электронного потока в электронно-лучевом осциллографе, осуществляемое с помощью специального электрода (модулятора) и приводящее к соответствующему изменению яркости свечения экрана трубки; управление яркостью света с помощью поляризационных устройств и ячейки Керра; изменение скорости электронов в электронном потоке в клистроне и др. В этих случаях один параметр или несколько, характери-

зующих стационарный процесс (например, интенсивность, амплитуда, скорость, частота), изменяются во времени в соответствии с модулирующим воздействием. Иногда говорят о пространственной модуляции – изменении параметров стационарного процесса в пространстве. В нелинейных колебательных и волновых системах возможно спонтанное возникновение модуляции (автомодуляция).

*Модуляция колебаний* – медленное по сравнению с периодом колебаний изменение амплитуды, частоты или фазы колебаний по определенному закону. Соответственно, различаются амплитудная, частотная и фазовая модуляция. Возможна смешанная модуляция (например, амплитудно-фазовая). При любом способе модуляции колебаний скорость изменения амплитуды, частоты или фазы должна быть достаточно малой, чтобы за период  $T$  колебания модуляционный параметр почти не изменился.

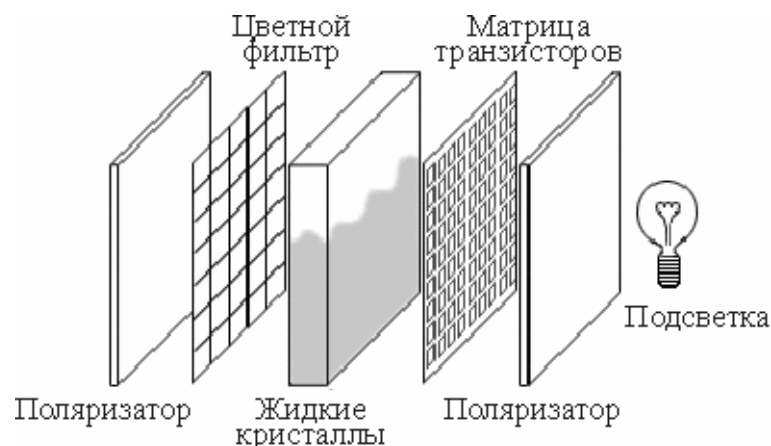
[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 428)].

**Мониторы жидкокристаллические.** Первый рабочий жидкокристаллический дисплей был создан Фергесоном (*Ferguson*) в 1970 году. До этого жидкокристаллические устройства потребляли слишком много энергии, срок их службы был ограничен, а контраст изображения – малым. На потребительский рынок новый ЖК-дисплей был представлен в 1971 году, сразу получив одобрение. В настоящее время в *жидкокристаллических мониторах* используется три различные технологии: TN+Film, IPS и MVA. Независимо от используемой технологии, работа всех ЖК-мониторов основана на одинаковых принципах работы.

Одна неоновая лампа или более создают подсветку для освещения дисплея. Одна-две лампы используются в дешевых моделях мониторов, в дорогих же моделях используется до четырех ламп. Заметим, что использование двух и более неоновых ламп не улучшает качество изображения. Вторая лампа служит для обеспечения отказоустойчивости монитора при поломке первой. Таким образом, увеличивается срок службы монитора, поскольку неоновая лампа может работать только 50 000 часов, в то время как электроника способна выдержать от 100 000 до 150 000 часов. Для обеспечения однообразности свечения монитора свет перед попаданием на панель проходит через систему отражателей.

**Жидкокристаллическая панель** – сложное устройство, состоящее из нескольких слоев: двух слоев поляризаторов, электродов, кристаллов, цветных фильтров, пленочных транзисторов. Схема устройства показана ниже.





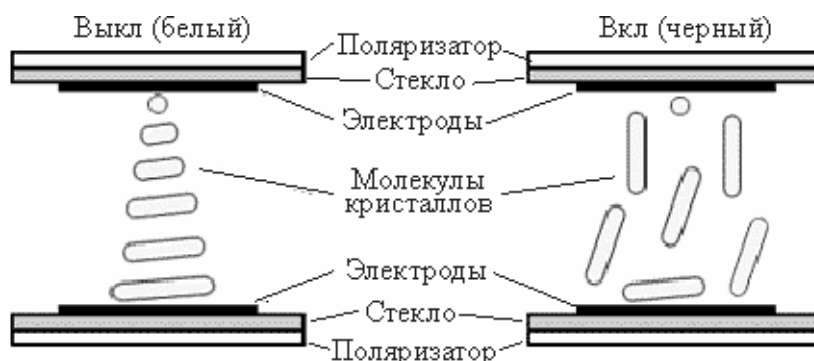
Так же, как и в традиционных электроннолучевых трубках, пиксель формируется из трех участков (субпикселей) – красного, зеленого и синего. Каждый субпиксель управляется транзистором, выдающим свое собственное напряжение. Это напряжение может сильно варьироваться, оно заставляет жидкие кристаллы в каждом субпикселе поворачиваться на определенный угол. Углом поворота определяется количество света, которое проходит через субпиксель. В свою очередь, прошедший свет формирует изображение на панели. Кристалл фактически поворачивает ось поляризации световой волны, поскольку перед попаданием на дисплей волна проходит через поляризатор. Если ось поляризации волны и ось поляризатора совпадают, свет через поляризатор проходит. Если они перпендикулярны, свет не проходит.

**TN+Film (скрученный кристалл + пленка)** – самая простая технология, основанная на так называемых скрученных кристаллах. Для улучшения восприятия изображения здесь добавлен пленочный слой, увеличивающий угол обзора от 90 до 150°. К сожалению, пленка не влияет на уровень контрастности или время реакции, которые остаются плохими.

Дисплеи на основе технологии TN+Film являются самыми дешевыми. Принцип работы таких мониторов заключается в следующем. Если транзистор прикладывает нулевое напряжение к субпикселям, то жидкие кристаллы (а соответственно, и ось поляризованного света, проходящего сквозь них) поворачиваются на 90° (от задней стенки к передней). Поскольку ось фильтра-поляризатора на второй панели отличается от оси первого на 90°, свет через него будет проходить. Если полностью задействовать красный, зеленый и синий подпиксели, то вместе они создадут белую точку на экране.

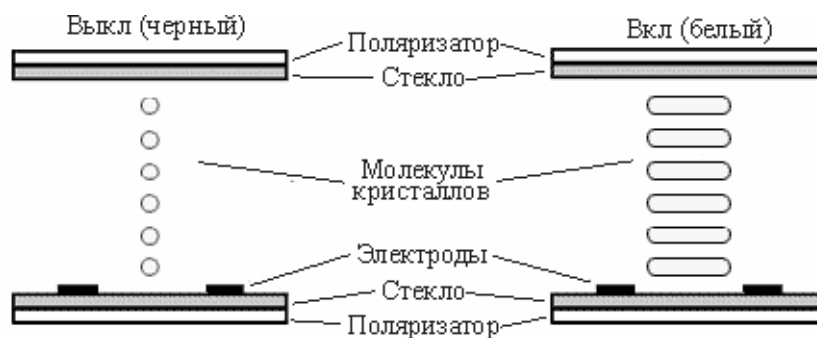
Если же применить напряжение, приложив поле между двумя электродами, то оно уничтожит спиралевидную структуру кристалла. Молекулы выстроятся в направлении электрического поля. В данном примере они станут перпендикулярны подложке. В указанном положении свет не сможет пройти через субпиксели. Белая точка превратится в черную. В панелях TN+Film жидкие кристаллы выстраиваются пер-

пендикулярно подложке. Соответствующая схема работы приведена ниже.

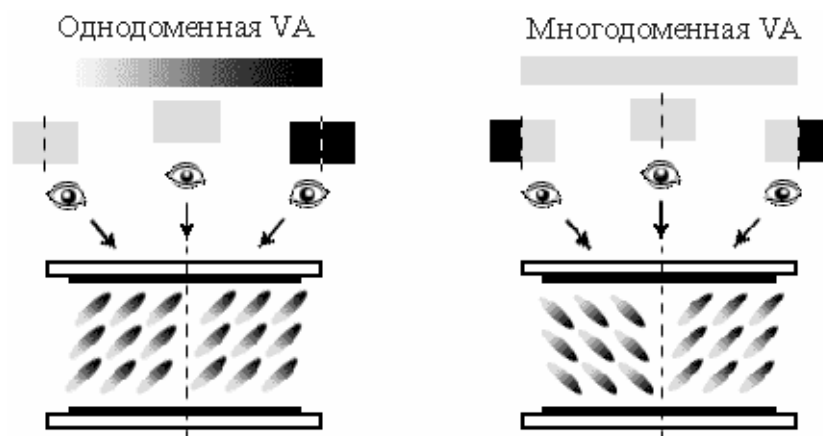


У дисплея на скрученных кристаллах существует ряд недостатков: жидкие кристаллы не могут выстраиваться строго перпендикулярно подложке при включении напряжения. Именно по этой причине старые ЖК-дисплеи не могли отображать четкий черный цвет. Если перегорит транзистор, он более не сможет прикладывать напряжение к своим трем субпикселям. Нулевое напряжение означает яркую точку на экране. По этой причине неработающие ЖК-пиксели очень яркие и заметные.

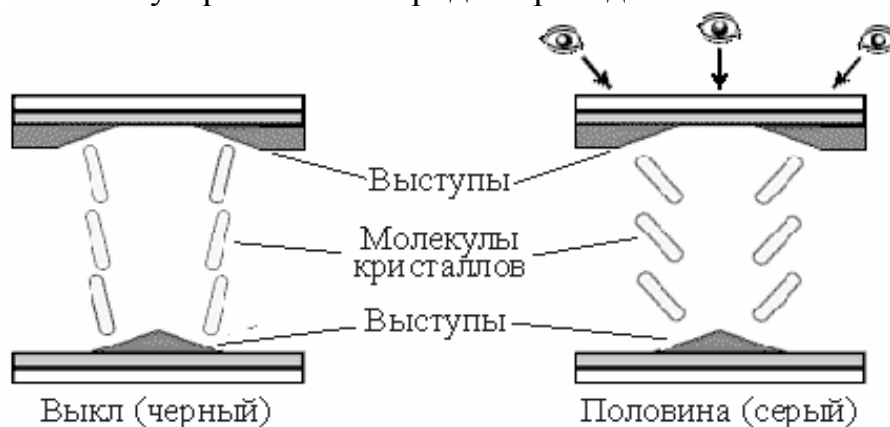
**IPS (In-Plane Switching или Super-TFT)** технология была разработана фирмами "Hitachi" и "NEC". Она стала одной из первых ЖК-технологий, призванных сгладить недостатки технологии TN+Film. Но несмотря на расширение угла обзора до  $170^\circ$ , остальные функции не улучшились. Время реакции этих дисплеев изменяется от 50 до 60 мс, а отображение цветов – посредственное. Если к IPS напряжение не прикладывается, то жидкие кристаллы не поворачиваются. Ось поляризации второго фильтра всегда перпендикулярна оси первого, так что свет в такой конфигурации не проходит, и экран отображает безупречный черный цвет. В этой области IPS имеет явное преимущество перед TN+Film-дисплеями: если сгорает транзистор, то неработающий пиксель будет не ярким, а черным. Когда на субпиксели подается напряжение, два электрода создают электрическое поле и вызывают поворот кристаллов перпендикулярно их предыдущей позиции и свет может проходить. Если приложено напряжение, молекулы выстраиваются параллельно подложке. Недостатками IPS являются следующие: создание электрического поля в системе с подобным расположением электродов потребляет большое количество энергии; для выстраивания кристаллов необходимо некоторое время. По этой причине IPS-мониторы имеют большее время реакции по сравнению с TN+Film-мониторами. Схема, отражающая принцип работы данного типа мониторов приведена ниже.



**MVA (Multi-Domain Vertical Alignment).** Некоторые производители предпочитают использовать MVA-технология, разработанную фирмой “Fujitsu”, поскольку они считают, что MVA обеспечивает лучший компромисс практически во всем: и вертикальный, и горизонтальный углы обзора составляют  $160^\circ$ ; время реакции в два раза меньше, чем у IPS и TN+Film (25 мс); цвета отображаются намного более точно. Технология MVA развилась из системы VA, представленной “Fujitsu” в 1996 году. В системе VA кристаллы без подачи напряжения выстроены вертикально по отношению к второму фильтру и таким образом, свет через них не может проходить. Как только к кристаллам будет приложено напряжение, они поворачиваются на  $90^\circ$ , пропуская свет и создавая на экране яркое пятно. Преимуществами такой системы являются скорость, а также отсутствие как спиралевидной структуры, так и двойного магнитного поля. Благодаря этому время реакции уменьшается до 25 мс. Также можно выделить и преимущество, которое упоминалось в отношении IPS – хороший черный цвет. Главной же проблемой системы VA является искажение оттенков при просмотре экрана под углом. Если вывести на экран пиксель какого-либо оттенка, например светло-красный, то к транзистору будет приложено половинное напряжение. При этом кристаллы повернутся только наполовину. Спереди экрана будет виден светло-красный цвет. Однако, если смотреть на экран сбоку, то в одном случае наблюдатель будет смотреть вдоль направления кристаллов, а в другом – поперек, т. е. с одной стороны будет виден чистый красный цвет, а с другой – чистый черный цвет. Поэтому фирма “Fujitsu” пришла к необходимости решить проблему искажения оттенков – и годом позже появилась технология MVA. В данном случае каждый субпиксель разделяется на несколько зон. Фильтры-поляризаторы также приобретают более сложную структуру за счет бугоркообразных электродов. Кристаллы каждой зоны выстраиваются в своем направлении перпендикулярно электродам. Отмеченная схема работы на стадии применения безбугорчатых электродов показана ниже.



Задачей данной технологии было создание такого необходимого количества зон, при котором пользователь всегда видел только одну зону, неважно, на какую точку экрана он смотрит. Схема работы при использовании бугорчатых электродов приведена ниже.



[Источники: адреса в Интернет: <http://www.nk.ru/tech/btlcd.htm#osnov>, а также <http://www.ferra.ru/online/video/4934/>].

**Мультиплетность** (от лат. multiplex – многократный) – число возможных ориентаций в пространстве полного спина атома или молекулы. Согласно квантовой механике, мультиплетность  $\iota = 2S + 1$ , где  $S$  – спиновое квантовое число. Для систем с нечетным числом  $N$  электронов  $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$  и мультиплетность четная ( $\iota = 2, 4, 6, \dots$ ), т. е. возможны дублетные, квартетные, секстетные и т. д. квантовые состояния. Если  $N$  четно,  $S = 0, 1, 2, \dots$  и мультиплетность нечетная ( $\iota = 1, 3, 5, \dots$ ); в этом случае возможны синглетные, триплетные, квинтетные и т. д. состояния. Так, для систем с одним электроном (например,  $H, He^+, H_2^+$ , для которых  $S = 1/2$ )  $\iota = 2$ , т. е. существуют лишь дублетные состояния; для систем с двумя электронами ( $He, H_2$ ) – синглетные состояния ( $S = 0, \iota = 1$ , спины электронов антипараллельны) и триплетные состояния ( $S = 1, \iota = 3$ , спины электронов параллельны). Максимальная мультиплетность для систем с  $N$  электронами  $\iota = N + 1$  соответствует параллельному направлению их спинов.

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под

ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 440)].

**Нанотрубки.** В 1991 г. были обнаружены длинные цилиндрические углеродные образования, получившие название *нанотрубок*. Нанотрубки представляют собой волокна со структурой концентрических графитовых слоев. Они имеют диаметр от 0.6 до 30 нм. Длина нанотрубок может достигать нескольких десятков и сотен микрометров. Они обладают целым рядом уникальных механических, магнитных, электрических и оптических свойств. В зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой нанотрубки они могут быть проводниками и полупроводниками. Нанотрубки могут быть *однослойными* и *многослойными*. Они являются очень прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает значений 1...5 ТПа, т. е. на порядок больше, чем у стали. Согласно модели последовательного роста оболочек (слоев) нанотрубок, каждая последующая оболочка образуется в результате адсорбции углерода на поверхность предыдущей оболочки. Другая возможность для последовательного роста оболочек заключается в том, что каждая оболочка начинает расти от основания нанотрубки, которым она прикреплена к подложке. В таком случае возможно прекращение роста оболочки раньше достижения конца нанотрубки. Однако экспериментально обнаружено, что у всех нанотрубок внешние оболочки закрыты на конце. Исключением являются лишь нанотрубки, полученные в электрической дуге, 3 % которых имеют на конце открытые оболочки.

Важное свойство углеродных нанотрубок состоит в том, что напряженность электрического поля в окрестности головки нанотрубки в сотни раз превышает среднюю по объему напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником. Это приводит к высокому значению тока эмиссии при сравнительно низком напряжении, приложенном к нанотрубкам. Последнее ставит эмиттеры с катодами, содержащими нанотрубки, вне конкуренции среди приборов, действие которых основано на полевой автоэлектронной эмиссии. К приборам данного типа относятся плоские кинескопы и катодно-лучевые осветительные лампы. Таким образом, разработка эмиттеров на основе нанотрубок ведет к созданию нового широкого класса электронных приборов, отличающихся малыми поперечными размерами и низким напряжением питания.

Еще одно важное свойство нанотрубок обусловлено возможностью их заполнения газообразными или жидкими веществами. Поскольку нанотрубка является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Расстояние между графитовыми слоями в многослойной углеродной нанотрубке близко к соответствующему значению для кристаллического графита (3.4 нм). Это рас-

стояние достаточно для того, чтобы внутри нанотрубки могло разместиться некоторое количество вещества. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционными силам. При этом графитовая оболочка обеспечивает хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического или механического воздействия. Тем самым нанотрубку можно рассматривать как емкость для хранения веществ, находящихся в газообразном, жидком или твердом состоянии, в течение длительного времени.

[Источники: Лозовик Ю. Е., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. 1997. Т. 167, № 7. С. 751-774; Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172, № 4. С. 401–438.].

**Натирания технология.** Для равномерной укладки молекул жидкого кристалла вдоль одного направления используют процесс натирания стеклянной поверхности или нанесенного на нее слоя ориентирующего покрытия. Натирание проводят хлопчатобумажной тканью, твердой щеткой или специальным валиком. На поверхности создаются дефекты, представляющие собой бороздки, которым условно можно приписать синусоидальный рельеф. Эти бороздки имеют определенные глубину и пространственное распределение. Для примера: на натертом стекле могут быть образованы бороздки глубиной 10 Å и с шагом 200 Å; напыление под углом 60° оксида кремния в качестве ориентирующего покрытия создает бороздки глубиной 100 Å и с шагом 200...400 Å. На созданном при натирании рельефе молекулы нематического жидкого кристалла могут занимать два крайних положения: поперек и вдоль бороздок. Однако расчеты показывают, что энергетически выгодна укладка молекул вдоль бороздок.

[Источник: Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиции. Новосибирск: ВО “Наука”, 1994. 214 с.].

**Ограничитель лазерного излучения на основе фуллеренов.** Физический механизм, объясняющий принцип действия оптического ограничителя (затвора) на основе фуллеренов, связан с тем обстоятельством, что при поглощении молекулой C<sub>60</sub> или C<sub>70</sub> кванта света с длиной волны  $\lambda = 532$  нм образуется молекула в триплетном состоянии, которая характеризуется сечением поглощения данного кванта, в несколько раз превышающим сечение поглощения для невозбужденной молекулы.

Если сечение поглощения из основного состояния в возбужденное больше, чем из возбужденного вверх ( $\sigma_{Sg} > \sigma_{S, Tex}$ ), то наблюдается насыщенное поглощение с основного состояния, то есть просветление среды. Если  $\sigma_{Sex} \approx \sigma_{Tex} > \sigma_{Sg}$ , то происходит поглощение света с

возбужденных синглетного или триплетного состояний, причем поглощение увеличивается с ростом интенсивности падающего света из-за роста населенности возбужденных состояний. Действует механизм обратного насыщенного поглощения (заметим, что в научных физических журналах, публикуемых на английском языке, этот механизм получил название *reverse saturable absorption*, RSA) и ограничение пропускания света через среду. Если длительность светового импульса больше, чем время синглет-триплетной интерконверсии ( $\tau_{\text{light}} > \tau_1$ ), то триплетное метастабильное состояние выступает как накопитель возбужденных молекул и RSA реализуется при переходах  $T_n \rightarrow T_1$ . Если выполняется соотношение  $\tau_{\text{light}} < \tau_1$ , т. е. длительность светового импульса меньше времени синглет-триплетной интерконверсии, то RSA осуществляется при переходах  $S_n \rightarrow S_1$ .

[Источники: Concentration and wavelength dependence of the effective third-order susceptibility and optical limiting of C60 in toluene solution / S. Couris, E. Koudoumas, A. A. Ruth, S. Leach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. Vol.8. P. 4537-4554; Структурные, физико-химические и нелинейно-оптические свойства / В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, В. Г. Беспалов и др. // Опт. журн. 1997. Т. 64, № 12, С. 3–37.]

Оптическая анизотропия – различие оптических свойств среды в зависимости от направления распространения в ней оптического излучения (света) и его поляризации. Оптическая анизотропия проявляется в двойном лучепреломлении, дихроизме, изменении эллиптичности поляризации света и во вращении плоскости поляризации, происходящем в оптически активных веществах. Естественная оптическая анизотропия кристаллов обусловлена неодинаковостью по различным направлениям поля сил, связывающих атомы решетки. Естественная оптическая активность веществ, которые проявляют ее в любом агрегатном состоянии, связана с асимметрией строения отдельных молекул таких веществ и обусловленным ею различием во взаимодействии этих молекул с излучением различных поляризаций, а также с особенностью возбужденных состояний электронов и “ионных остовов” в оптически активных кристаллах. Наведенная (искусственная) оптическая анизотропия возникает в средах, от природы оптически изотропных под действием внешних полей, выделяющих в таких средах определенное направление. В качестве внешних полей могут выступать электрическое, магнитное, тепловое поля, механические напряжения, а также поле сил в потоке жидкости.).

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл. 1983. 928 с. (С. 495)].

**Оптические нелинейные восприимчивости.** В настоящее время нелинейная оптика вводит в рассмотрение большой набор параметров вещества — *нелинейные восприимчивости*  $\chi^{(n)}$ , являющиеся тензорны-

ми коэффициентами в разложении поляризации по полю:  $P_{\text{л}} + P_{\text{нл}} = (E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(4)}E^4 + \dots$ . Исследование нелинейных восприимчивостей дает гораздо более дифференцированную и глубокую информацию о веществе, чем исследование линейной восприимчивости ( ). Достаточно сказать, что только в один класс кристаллов входят среды, для которых линейные восприимчивости ( отличаются всего лишь в несколько раз, но при этом, например квадратичные восприимчивости  $\chi^{(2)}$ , отличаются почти на четыре порядка. То есть источником новой информации о веществе являются такие характеристики, как  $\chi^{(2)}$  и ее знак. На изучении дисперсии кубичной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  основаны все наиболее эффективные современные методы нелинейной спектроскопии. Это делает кубичную восприимчивость  $\chi^{(3)}$  одной из наиболее универсальных оптических характеристик вещества.

Физические причины, приводящие к появлению оптических нелинейных свойств вещества, достаточно многообразны. Они связаны как с поведением оптических электронов в сильном поле световой волны (электронный механизм), так и с взаимодействием света с акустическими и оптическими фононами, спиновыми волнами, плазменными колебаниями и т. п. Наиболее важной особенностью нелинейной среды, связанной с электронным механизмом возникновения  $\chi_{\text{нл}}$ , является генерация в ней колебаний с новыми частотами (генерация гармоник, параметрические процессы). Молекулярные колебания и колебания кристаллической решетки твердых тел проявляются, например в комбинационных спектрах среды, и составляют предмет исследования нелинейной спектроскопии. Важным направлением является рассмотрение оптических эффектов, связанных с нелинейным изменением поля на частоте первичной волны, — эффектов самовоздействия, обязанных зависимости показателя преломления среды от интенсивности лазерного излучения. Физические механизмы этой зависимости также разнообразны; среди них: нагрев среды; электрострикция; изменения комплексного показателя преломления, обусловленные нелинейным откликом связанных электронов; оптическая генерация свободных носителей и др. Все эти механизмы позволяют объяснить различные эффекты и явления нелинейных оптических сред, визуализировать которые достаточно удобно по изменению таких нелинейных параметров, как нелинейные восприимчивости.

[Источники: Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.; Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. М.: Наука., 1984. 360 с.]

**Оптическая ось** – дается несколько трактовок, приведенных ниже.



**Оптическая ось кристалла** – направление в кристалле, по которому луч света распространяется, не испытывая двойного лучепреломления.

Оптическая ось линзы (вогнутого или выпуклого зеркала) – прямая линия, являющаяся осью симметрии преломляющих поверхностей линзы (отражающей поверхности зеркала), проходит через центры этих поверхностей перпендикулярно к ним.

[*Источник:* Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 496)].

Оптическая ось оптической системы – общая ось симметрии всех входящих в систему линз; прямая, соединяющая центры всех сферических поверхностей, входящих в систему.

[*Источники:* Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 496); Бегунов Б.Н. Геометрическая оптика. М.: Московский университет, 1961, 210 с.].

**Параметр порядка ЖК** – степень упорядоченности ЖК, которая характеризуется величиной отклонения направления длинных осей молекул от направления директора жидкого кристалла:

$$S = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}, \text{ где } \theta \text{ – угол между длинной осью молекулы и директором.}$$

В твердом кристалле  $S=1$ , в изотропной жидкости  $S=0$ , в жидкокристаллическом состоянии вещества параметр порядка  $0.3-0.4 < S < 1$ .

[*Источник:* Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Физматлит, 2002. 224 с.].

**Пиролиз** (от греч. πυρ — огонь и lysis — разложение, распад) — превращение органических соединений, сопровождающееся их деструкцией. П. может протекать под действием только высоких температур (несколько сотен градусов Цельсия) в отсутствие химических реагентов и др. Помимо деструкции при п. возможны также вторичные процессы, например, полимеризация, изомеризация. Важное значение имеет п. нефти с целью получения ненасыщенных и ароматических углеводородов.

[*Источник:* Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 359)].

**Поляризация** (подборка материала по трактовке термина «поляризация» была проведена к.физ.-мат.н., старшим научным сотрудником лаборатории «Фотофизика фуллеренсодержащих сред и голографических технологий» ГОИ им.С.И.Вавилова» В.И. Студеновым) – физическая характеристика оптического излучения, описывающая поперечную анизотропию световых волн, то есть неэквивалентность различных направлений в плоскости, перпендикулярной световому лучу.

*Свет называется линейно поляризованным*, если колебание электрического вектора  $E$  светового пучка совершается в одной определенной плоскости.

[*Источник*: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 575)].

*Свет называется линейно поляризованным*, если колебание электрического вектора  $E$  фиксированы в одном направлении.

[*Источник*: Жевандров Н.Д. Поляризация света. М.: Наука, 1969. 192 с. (С.16)].

*Круговая или эллиптическая поляризация света* – такой тип поляризации поперечной волны, при которой колебания электрического вектора, оставаясь в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения, имеют более сложный характер (конец вектора описывает окружность или эллипс).

[*Источник*: Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976. 926 с. (С. 42)].

*Поляроид* (поляризационный фильтр) – один из основных типов оптических линейных поляризаторов – представляет собой тонкую поляризационную пленку, заклеенную для защиты от механических повреждений и действия влаги между двумя прозрачными пластинками (пленками). Толщина поляроида пренебрежимо мала, по сравнению с размерами его поверхности.

[*Источник*: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 578); Шерклифф У. Поляризованный свет. М.: Мир, 1965. 264 с. (С. 49) ].

**Правая декартова прямоугольная система координат.** В этой системе координат направления осей выбираются так, что поворот оси  $Ox$  на  $\pi/2$  в положительном направлении, т. е. в направлении, противоположном вращению часовой стрелки, совмещает полуось положительных  $x$  с полуосью положительных  $y$  при условии, что наблюдатель находится в какой-либо точке положительной полуоси  $Oz$ .

[*Источник*: Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / Пер. с англ.; Под ред И. Г. Арамановича. М.: Наука, 1977. 832 с.].

**Пространственная частота** – величина, обратная пространственному периоду созданной при записи дифракционной картины.

[*Источник*: трактовка автора пособия].

**Разрешающая способность** (разрешающая сила) оптических приборов характеризует способность этих приборов давать отдельное изображение двух близких друг к другу точек объекта. Наименьшее линейное (или угловое) расстояние между двумя точками, начиная с которого их изображения сливаются и перестают быть различимыми, называется *линейным (или угловым) пределом разрешения*. Обратная ему величина служит количественной мерой разрешающей способно-

сти оптического прибора. Если оптическая система имеет фокусное расстояние  $f$ , то линейная величина предела разрешения  $\delta = \frac{1.21\lambda f}{D}$ , где  $D$  – диаметр входного зрачка оптической системы, например, диафрагма;  $\lambda$  – длина волны.

Высокая разрешающая способность пространственно-временных модуляторов света (ПВМС) обеспечивает на единице площади материала формирование и преобразование наибольшего числа отдельно разрешимых элементов. Данный параметр особенно важен для оптически управляемых ПВМС, где критериями измерения служат оптический контраст или дифракционная эффективность. Наиболее часто разрешающая способность характеризуется пространственной частотой (линий на миллиметр или пар линий на миллиметр при интерференционной методике измерений), на которой значения указанных параметров снижаются до определенного уровня, обычно, 0.5 от максимума. Для формирования и преобразования изображений достаточно разрешающая способность в несколько десятков линий на миллиметр – тогда изображения телевизионного формата можно уместить на площадке со стороной 10...20 мм; при использовании оптически управляемых ПВМС в качестве перестраиваемого фильтра это требование возрастает до 300 линий на миллиметр и более. Общее число разрешимых элементов на апертуре ПВМС характеризует полное его пространственное разрешение. Для электрически управляемых ПВМС это значение совпадает с форматом (объемом), который в зависимости от назначения ПВМС может быть от  $10^3$  до  $10^5$  элементов.

[Источники: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова, М.: Сов. энцикл. 1983. 928 с. (С. 615); Пространственные модуляторы света / А. А. Васильев, Д. Касасент, И. Н. Компанец, А. В. Парфенов. М.: Радио и связь, 1997. 320 с.]

Рефракция света (от лат. refractio — преломление) — искривление светового луча в среде с непрерывно изменяющимся показателем преломления.

Показатель преломления среды при преломлении луча света из первой среды во вторую характеризуется отношением скоростей света в первой среде по сравнению со второй. Абсолютный показатель преломления среды показывает, во сколько раз скорость света в вакууме отличается от скорости света в данной среде. Для абсолютного показателя преломления среды  $n$  справедлива формула Максвелла:  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ , где  $\epsilon$  и  $\mu$  — диэлектрическая и магнитная проницаемости среды соответственно.

Фоторефрактивный эффект. В широком смысле под этим явлением понимается изменение двулучепреломления среды под действием

лазерного излучения. Круг нелинейных сред, для которых в настоящее время рассматривается явление фоторефракции, достаточно широк и включает помимо кристаллических материалов (например, сегнето-электриков) фотопроводящие полимеры и жидкие кристаллы. В данном случае под действием света в веществе возникает миграция зарядов, которая приводит к возникновению сильных электростатических полей, изменяющих локальное значение показателя преломления (линейный электрооптический эффект Поккельса). Если миграция зарядов происходит из-за интерференционного поля двух когерентных пучков, то возбуждается пространственно-периодическая решетка показателя преломления. Наиболее сильная фоторефракция возникает в средах с большими коэффициентами Поккельса, например в титанате бария.

Фоторефрактивный эффект может наблюдаться в средах с центром инверсии, в которых линейный электрооптический эффект отсутствует, и в нецентросимметричных структурах. В таких материалах появление внутренних полей проявляется через эффекты второго порядка (например, эффект Керра). Именно фоторефрактивный высокочастотный эффект Керра ответствен за большую кубическую восприимчивость фотопроводящих полимеров и жидких кристаллов и приводит к сильной зависимости показателя преломления от интенсивности светового луча в электрическом поле мощной электромагнитной волны. Для классического жидкого кристалла МББА (см. понятие “жидкие кристаллы”) наведенная нелинейная добавка к показателю преломления  $\Delta n_{nl}$  в поле He–Cd-лазера ( $\lambda = 440$  нм) составляет, например, 10% от собственного двулучепреломления жидкого кристалла. Механизм образования большого значения  $\Delta n_{nl}$  может быть связан также с фотостимулированными превращениями молекул и тепловым нагревом среды.

[Источники: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 1119); Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.; Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1984. 360 с.].

**Сенсибилизация** (от лат. *sensibilis* – чувствительный) – 1) с. *биологическая* – повышение чувствительности организма животного и человека (или отдельных органов, например, органов чувств) к воздействию каких-либо раздражителей (главным образом, химических); она лежит в основе ряда аллергических заболеваний; 2) с. *фотографическая* – введение в фотографическую эмульсию сенсибилизаторов для увеличения естественной светочувствительности и расширения спектральной области добавочной чувствительности в желто-зеленом и ИК-диапазонах. Сенсибилизаторы, как правило, органические красители (например, полиметиновые) или другие химические соединения, до-

бавляемые в фотоэмульсию для повышения ее светочувствительности. Таким образом, *сенсбилизация* – повышение фоточувствительности материала к излучению в определенных участках оптического спектра частот.

Различают оптическую с. и химическую с. *Оптическая с.* получается в результате введения вещества (сенсбилизатора), не участвующего непосредственно в реакции, но способного передавать энергию галогенидам серебра, повышая их чувствительность в области излучения, поглощаемого сенсбилизатором. *Химическая с.* получается в результате адсорбционных процессов в местах поверхностных нарушений кристаллической решетки галогенида серебра и химического взаимодействия светочувствительного вещества со специально введенными добавками. Химическая с. повышает светочувствительность фотографической эмульсии без существенного изменения ее по спектру.

В настоящее время понятие “*сенсбилизация*” применяется и к введению молекул фуллеренов (например,  $C_{60}$  и/или  $C_{70}$ ) в органические сопряженные структуры; при этом фуллерен может выступать в качестве сенсбилизатора спектральных, фотопроводящих, оптических и структурных свойств органических материалов.

[*Источники:* Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 1190); Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 446); Effect of  $C_{60}$  doping on electrical and optical properties of poly[(disilanylene)oligophenylenes] / K. Hosoda, R. Tada, M. Ishikawa, K. Yoshino // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Pt 2. Vol. 36, № 3B. P. L372–L375; Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP / N. Kamanina, A. Barrientos, A. Leyderman et al. // Molecular Materials. 2000. Vol. 13, № 1–4, P. 275–280].

**Сечение поглощения.** В общем случае под *сечением поглощения*  $\sigma$  тела понимают отношение скорости поглощения энергии данным телом к среднему количеству энергии, падающей в единицу времени на единичную площадку в сечении тела. Для непоглощающего тела  $\sigma = 0$ .

Физический смысл *сечения поглощения* может быть понят на основе простых физических принципов. В самом деле, рассмотрим слой вещества толщиной  $(x, x + dx)$ , через который проходит свет. Количество поглощенной энергии в слое толщиной  $dx$  должно быть пропорционально толщине слоя и количеству падающей на слой световой энергии  $J(x)$ . Если обозначить коэффициент пропорциональности между поглощенной энергией и падающей через  $\alpha$ , то можно записать:  $-dJ(x) = \alpha J(x)$ . Поскольку поглощенная энергия приводит к ослаблению интенсивности света, то перед  $dJ$  стоит знак “минус” ( $dJ < 0$ ). Таким образом,  $\alpha$  есть количество поглощенной энергии из пучка единичной

интенсивности в слое единичной толщины. Проинтегрировав вышеприведенное соотношение, получим  $J(x) = J(0) e^{-\alpha x}$ .

Выразим интенсивность  $J$  через число фотонов в световом пучке. Обозначим число фотонов в единице объема пучка через  $q_1$ . За единицу времени через единичную площадку пройдет  $q_1 c$  фотонов, которые несут энергию  $q_1 c \hbar \omega = q \hbar \omega$ , где  $q = q_1 c$  – поток фотонов. Тогда уравнение для интенсивности может быть переписано следующим образом:  $J(x) = \hbar \omega q(x)$ .

Ослабление интенсивности  $J$  с учетом количества фотонов означает, что число фотонов в пучке уменьшается. Ослабление пучка света может быть связано с рассеянием фотонов или с их поглощением. Обозначим вероятность поглощения однофотонного потока на одном поглощающем центре через  $\sigma$ , а число поглощающих центров в единице объема через  $N$ . В слое толщиной  $dx$  содержится  $N dx$  поглощающих центров. Число поглощенных фотонов в единицу времени:  $-dq = \sigma q(x) N dx$ . Проинтегрировав это уравнение, получим  $q(x) = q(0) e^{-\sigma N x}$ . Умножим последнее выражение на энергию фотона  $\hbar \omega$ , тогда  $\hbar \omega q(x) = J(x) = \hbar \omega q(0) e^{-\sigma N x} = J(0) e^{-\sigma N x}$ . Из полученного соотношения, используя закон Бугера–Ламберта ( $J(x) = J(0) e^{-\alpha x}$ ), легко определить связь между *эффективным сечением поглощения* одного фотона в единицу времени, концентрацией поглощающих центров и коэффициентом поглощения:  $\sigma = \frac{\alpha}{N}$ .

Полезно знать *среднюю длину свободного пробега*  $l_{\text{фот}}$  фотона в поглощающей среде:  $l_{\text{фот}} = (\sigma N)^{-1} = \alpha^{-1}$ , т. е. коэффициент поглощения  $\alpha$  определяет вероятность поглощения фотона на расстоянии в единицу длины. *Эффективное сечение*  $\sigma$  зависит от энергии фотона и природы поглощающих центров. Если в веществе имеются поглощающие центры  $N_i$  различной природы, характеризующиеся своим эффективным сечением поглощения  $\sigma_i(\omega)$ , тогда полный коэффициент поглощения будет определяться суммой парциальных коэффициентов поглощения (вероятности независимых процессов складываются):  $\alpha = \sum_i \alpha_i(\omega) = \sum_i \alpha_i(\omega) N_i = \alpha(\omega)$ . Таким образом, *полный спектр поглощения* вещества складывается из спектров поглощения различных поглощающих центров.

*Значение сечения поглощения*  $\sigma_i$  может быть грубо оценено из следующих простых соображений. При поглощении фотона атомом основного вещества и примесями эффективное сечение поглощения можно считать равным площади геометрического сечения атома или примеси для тех частот, которые обеспечивают выполнение закона со-

хранения энергии. Положим,  $\sigma \sim (10^{-17} \dots 10^{-16}) \text{ см}^2$ . Если поглощают атомы основного вещества, то  $N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и  $\alpha \approx (10^{-17} \dots 10^{-16}) 10^{22} = (10^5 \dots 10^6) \text{ см}^{-1}$ . Приняв эту оценку, для длины свободного пробега фотонов, способных оторвать электрон от атомов основного вещества (т. е. имеющих энергию не меньше ширины запрещенной зоны  $\hbar\omega \geq E_0$ ), получим значение  $l_{\text{фот}} \sim (10^{-5} \dots 10^{-6}) \text{ см}$ . Несмотря на грубость оценки для  $\sigma$  получаем правильный порядок коэффициента поглощения атомами основного вещества. Такое *поглощение* называют *собственным*, или *фундаментальным*. Собственное поглощение света приводит к переходу электрона из связанного состояния в свободное, т. е. к переходу из валентной зоны в зону проводимости. Это поглощение наблюдается в видимой и в ближней инфракрасной областях в зависимости от ширины запрещенной зоны.

Наряду с собственным поглощением в веществе могут происходить процессы, связанные с *примесным поглощением* (вызвано ионизацией атомов примеси), *поглощением на свободных носителях заряда* (обусловлено их движением под действием электрического поля световой волны; на ускорение свободных носителей заряда волна отдает часть своей энергии, что приводит к ослаблению волны), *решеточным поглощением* (обусловлено взаимодействием световой волны с колебаниями решетки, что приводит к изменению числа оптических фононов), *экситонным поглощением* (связано с образованием связанной пары электрон–дырка), *плазменным поглощением* (обусловлено поглощением совокупности свободных электронов и дырок), *внутризонным поглощением* (характерно для веществ со сложной структурой зон, например, для германия и кремния) и др.

Таким образом, спектр поглощения (т. е. зависимость коэффициента поглощения от частоты  $\omega$  или длины волны  $\lambda$  света) зависит от всех внешних воздействий, способных изменить состояние атомов основного вещества, от колебаний решетки, природы примеси и других причин.

[Источники: Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.; Киреев П. С. Физика полупроводников. М.: Высш. шк., 1975. 584 с.].

**Сопряжение.** Известно, что уникальные свойства органических соединений, определяющие их реакционную способность, связаны с постоянной поляризацией связей и взаимным влиянием атомов в молекуле. Последнее, т. е. взаимное расположение атомов в молекуле, связано с перераспределением в ней электронной плотности. Имеется две возможности для такого перераспределения. Первая — это смещение электронной плотности вдоль  $\sigma$ -связи, вызванное разностью электроотрицательностей атомов (или групп атомов), входящих в молекулу.

Взаимное влияние, передающееся по цепи  $\sigma$ -связей, называется *индуктивным эффектом*. Особенностью индуктивного эффекта является его быстрое ослабление по мере удаления от атома, вызывающего смещение электронной плотности. Если органические молекулы содержат чередующиеся  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, то происходит перераспределение электронной плотности с образованием единого  $\pi$ -электронного облака. Взаимное влияние, передающееся по цепи сопряженных  $\pi$ -связей, называется *эффектом сопряжения*. Эффект сопряжения, в отличие от индуктивного эффекта, передается по цепи сопряжения без ослабления. Этот эффект существен в сложных органических молекулах, поскольку вызывает характерные изменения их спектральных, фотопроводниковых, парамагнитных и оптических свойств.

[Источники: Артеменко А. И. Органическая химия: Учеб. для студ. сред. спец. учеб. завед. М.: Высш. шк., 1998. 544 с.; Хомченко Г. П. Химия для поступающих в вузы: Учеб. пособие. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1995. 447 с.].

**Синглеты** (от англ. *single* – одиночный) – одиночные спектральные линии в атомных спектрах, соответствующие квантовым переходам между синглетными уровнями энергии.

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл. 1983. 928 с. (С. 686)]

**Спектры оптические** – спектры электромагнитного излучения в ИК-, видимом и УФ-диапазонах шкалы электромагнитных волн. Спектры оптические разделяются на спектры испускания (называемые также спектрами излучения, или эмиссионными спектрами), спектры поглощения (абсорбционные спектры), рассеяния и отражения. Спектры оптические *испускания* получают от источника света при разложении излучения по длинам волн  $\lambda$  и характеризуются функцией  $f(\lambda)$ , дающей распределение энергии испускания света в зависимости от  $\lambda$ . Спектры оптические *поглощения*, *рассеяния* и *отражения* характеризуются долей энергии света каждой длины волны соответственно поглощенной [ $k(\lambda)$ ], рассеянной [ $\alpha(\lambda)$ ] и отраженной [ $R(\lambda)$ ].

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл. 1983. 928 с. (С. 712)]

**Спин-орбитальное взаимодействие** – взаимодействие частиц, зависящее от величины и взаимной ориентации их орбитального и спинового моментов количества движения и приводящее к так называемой тонкой структуре уровней энергии системы. Спин-орбитальное взаимодействие – релятивистский эффект; формально оно получается, если энергию быстро движущихся во внешнем поле частиц найти с точностью до  $v^2/c^2$ , где  $v$  – скорость частицы.

Наглядное физическое истолкование спин-орбитального взаимодействия можно получить, рассматривая, например, движение элект-



трона в атоме водорода. Электрон обладает собственным моментом количества движения – спином, с которым связан спиновый магнитный момент. Электрон движется вокруг ядра по некоторой “орбите”. Обладаящее электрическим зарядом ядро создает кулоновское электрическое поле, которое должно оказывать воздействие на спиновый магнитный момент движущегося по «орбите» электрона. Спин-орбитальное взаимодействие ведет к расщеплению уровней энергии в атоме водорода (и водородоподобных атомах) на два близких подуровня – к дублетной структуре уровней.

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 714)].

**Сродство к электрону** – способность некоторых атомов и молекул присоединять добавочный электрон и превращаться в отрицательный ион. *Мерой* сродства к электрону служит энергия, выделяющаяся при этом процессе. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов (до 3...4 эВ). Отрицательное сродство к электрону означает, что присоединение электрона требует затраты соответствующей энергии.

[Источник: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 1258)].

**Триплеты** (от лат. *tripplus* - тройной) – группы близко расположенных спектральных линий, обусловленные триплетным расщеплением уровней энергии атомов на три подуровня в результате спин-орбитального взаимодействия электронов в атоме. Триплеты характерны для атомов, имеющих два внешних электрона.

[Источник: Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл. 1983. 928 с., 928 с. (С. 768)].

**Фоторезист** — светочувствительное и после проявления устойчивое к воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей) вещество. Свет, действуя на эти материалы, либо разрушает молекулы, либо вызывает их дополнительную полимеризацию. По способу образования рисунка на поверхности полупроводниковой пластины *фоторезисты* делят на негативные и позитивные. У негативного ф. при освещении возрастает степень полимеризации и защищенный ф. участок выглядит как светлое пятно, а с неосвещенных участков ф. при проявлении удаляется. Позитивный ф. при освещении разрушается и при проявлении удаляется с освещенных участков, а светлое пятно дает незащищенный ф. участок. Фоторезисты подразделяют также на кислотостойкие и на щелочестойкие. Критериями оценки ф. являются: чувствительность (степень полимеризации в зависимости от длительности действия света), кислотостойкость (способность противостоять действию кислот), разрешающая способность (число четко различимых линий, которые

фоторезист позволяет создавать на 1 мм длины; обычно, эта величина равна  $\sim 1000$ ).

[Источники: Ефимов И. Е., Горбунов Ю. И., Козырь И. Я. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1977. 416 с.]

**Фоторефрактивный эффект.** Рефракция света (от лат. *refractio* – преломление) – искривление светового луча в среде с непрерывно изменяющимся показателем преломления.

Показатель преломления среды при прохождении луча света из первой среды во вторую характеризуется отношением скорости света в первой среде по сравнению со скоростью во второй. Абсолютный показатель преломления среды показывает, во сколько раз скорость света в вакууме отличается от скорости света в данной среде. Для абсолютного показателя преломления среды  $n$  справедлива формула Максвелла:  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ , где  $\epsilon$  и  $\mu$  – диэлектрическая и магнитная проницаемости среды соответственно.

В широком смысле под явлением фоторефрактивного эффекта понимается изменение двулучепреломления среды под действием лазерного излучения. Круг нелинейных сред, для которых в настоящее время рассматривается явление фоторефракции, достаточно широк и включает помимо кристаллических материалов (например, сегнетоэлектриков) фотопроводящие полимеры и жидкие кристаллы. В данном случае под действием света в веществе возникает миграция зарядов, которая приводит к возникновению сильных электростатических полей, изменяющих локальное значение показателя преломления (линейный электрооптический эффект Поккельса). Если миграция зарядов происходит из-за интерференционного поля двух когерентных пучков, то возбуждается пространственно-периодическая решетка показателя преломления. Наиболее сильная фоторефракция возникает в средах с большими коэффициентами Поккельса, например в титанате бария.

**Фоторефрактивный эффект** может также наблюдаться в средах с центром инверсии, в которых линейный электрооптический эффект отсутствует, и в нецентросимметричных структурах. В таких материалах появление внутренних полей проявляется через эффекты второго порядка (например, эффект Керра). Именно фоторефрактивный высокочастотный эффект Керра ответствен за большую кубическую восприимчивость фотопроводящих полимеров и жидких кристаллов и приводит к сильной зависимости показателя преломления от интенсивности светового луча в электрическом поле мощной электромагнитной волны. Для классического жидкого кристалла МББА наведенная нелинейная добавка (НЛ) к показателю преломления  $\Delta n_{НЛ}$  в поле He–Cd-лазера ( $\lambda = 440$  нм) составляет, например 10% от собственного двулу-

чепреломления жидкого кристалла. Механизм образования большого значения  $\Delta n_{\text{НЛ}}$  может быть связан также с фотостимулированными превращениями молекул и тепловым нагревом среды.

[Источники: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 1119); Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.; Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1984. 360 с.]

**Фуллерен.** В настоящее время понятие “фуллерены” применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода  $C_n$ , где  $n \geq 60$ , и к твердым телам на их основе. В молекулах  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  все атомы углерода находятся на сферической или на сфероидальной поверхностях. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула  $C_{60}$ , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и как следствие наибольшей стабильностью. В этой молекуле, напоминающей крышку футбольного мяча и имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле  $C_{60}$  находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника, и принципиально неотличим от других атомов углерода. Действительно, в спектрах ядерного магнитного резонанса для чистого образца  $C_{60}$  регистрируется единственный пик. В молекуле  $C_{60}$  атомы углерода связаны между собой ковалентной связью, причем длины связей  $C-C$  и  $C=C$  составляют  $\sim 0.139$  и  $0.144$  нм соответственно. Радиус молекулы  $C_{60}$ , установленный на основе данных рентгеноструктурного анализа, составляет  $\sim 0.357$  нм. Между молекулами фуллерена в кристалле существует слабая ван-дер-ваальсовская связь, обусловленная тем, что в электрически нейтральной молекуле отрицательный заряд электронов и положительный заряд ядра разнесены в пространстве. В результате молекулы могут поляризовать друг друга, т. е. приводить к смещению в пространстве центров положительного и отрицательного зарядов, что приводит к их взаимодействию. Поскольку молекула  $C_{60}$  содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены для неорганических молекул, молекула фуллерена является органической молекулой, а сам фуллерен представляет собой молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органической и неорганической материей.

В отличие от молекул  $C_{60}$ , спектр ядерного магнитного резонанса молекул  $C_{70}$  состоит из пяти пиков. Данный факт хорошо согласуется с представлением о структуре  $C_{70}$ , которая отличается от  $C_{60}$  введением в последнюю 10-ти атомов углерода в экваториальную область сферы с последующим ее растяжением. Молекула  $C_{70}$  по форме представляет мяч для регби.

Фуллерены обладают уникальной способностью изменять свои свойства при легировании – от диэлектрических до сверхпроводящих, от диамагнитных до ферромагнитных. При этом важна чистота исходного материала, а следовательно, не последнюю роль играет способ получения кластеров. Данные молекулы существенно влияют на термические свойства материалов: считается, что фуллерены легко заполняют свободное пространство между молекулами, улучшая термические и прочностные параметры материала. Фуллерены способны выступать в качестве эффективных сенсibilизаторов органических систем, в том числе полимерных. При этом изменяются свойства как самой органической матрицы, так и фуллеренов (например, может измениться его сродство к электрону). Считается, что фуллерены выступают либо в качестве основы полимерной цепи, либо являются соединительным элементом. Фуллерены уникальны по своим оптическим свойствам.

В этих системах соблюдается удачное сочетание малого времени жизни синглетного состояния, высокого квантового выхода в триплетное состояние и его большое время жизни, а также высоких значений сечений поглощения у возбужденных синглетных и триплетных состояний, заметно превышающих таковые для основного состояния. Это позволяет реализовать в среде с высокой исходной прозрачностью интенсивное поглощение в канале триплетных или возбужденных синглетных состояний. Значения времен переходов и релаксаций энергетических уровней для фуллерена  $C_{60}$  приведены в таблице.

Современные экспериментальные исследования эффекта нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов, гелей, фуллеренсодержащих соединений открывают возможности использования фуллеренов в качестве ключевого элемента оптических затворов – ограничителей интенсивного лазерного излучения.

[Источники: Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер  $C_{60}$  – новая форма углерода // УФН. 1991. Т. 161, № 7. С. 173–192; Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163, № 2. С. 33–60; Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009; Мастеров В. Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 1. С. 92–99; Каманина Н. В. Новые оптические материалы – фуллерены. Свой-

ства и области применения: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2002. 60 с.].

**Хроматография** — метод разделения и анализа смесей. Основан на различном распределении их компонентов между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюентом). Хроматография может быть основана на различной способности компонентов к адсорбции (адсорбционная х.), абсорбции (распределительная х.) и др. В зависимости от агрегатного состояния элюента различают газовую х. и жидкостную х.

Хроматографическое разделение проводят в трубках, заполненных сорбентом (колончатая х.); в капиллярах длиной несколько десятков метров, на стенках которых нанесен сорбент (капиллярная х.); на пластинках, покрытых слоем адсорбента (тонкослойная х.); на бумаге (бумажная х.). Хроматография широко используется в научных лабораториях и в промышленности для контроля производства и выделения индивидуальных веществ.

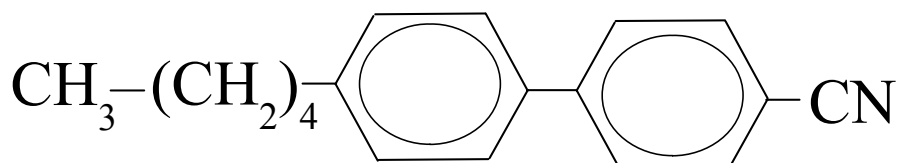
[*Источник*: Советский энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. 2-е изд. М.: Сов. энцикл., 1983. 1600 с. (С. 1455)].

**Центрифуга** (от нем. *Zentrifuge*; лат. *centrum* – центр + *fuga* – бегство) – аппарат, система для механического разделения смеси на составные части под действием центробежной силы.

[*Источник*: Современный словарь иностранных слов. СПб: “Дуэт”, 1994. 752 с. (С. 678)].

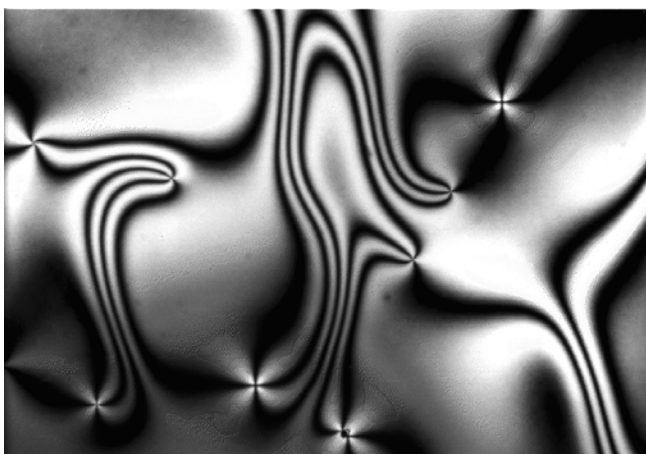
*Центрифугирование* в технологии изготовления тонкопленочных слоев используется для нанесения ориентирующих покрытий, поглощающих оптическое излучение слоев, другим путем помещения химического состава на подложку, совмещенную с центрифугой, имеющей различную скорость вращения ротора, что дает возможность получать слои с различной толщиной.

**Цианобифенилы** – класс нематических жидких кристаллов с общей формулой



Под микроскопом хорошо видны нематические ЖК-структуры в виде вытянутых образований – нитей. На фотографии также видны точечные дефекты в ЖК.

[*Источники*: Чандрасекар С. Жидкие кристаллы / Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 344 с.; данные Кентского университета (США)].



**Чувствительность измерительного прибора** – свойство измерительного прибора, выражаемое отношением линейного ( $\Delta l$ ) или углового ( $\Delta \alpha$ ) перемещения указателя по шкале прибора (сигнала на выходе прибора) к вызвавшему его изменению  $\Delta x$  измеряемой величины  $x$ . Различают абсолютную чув-

ствительность измерительного прибора  $S = \Delta l / \Delta x$ , или  $\Delta \alpha / \Delta x$ , где  $\Delta x$  выражено в единицах измеряемой величины, и относительную чув-

ствительность  $S_0 = \frac{\Delta l}{\Delta x/x}$ , или  $\frac{\Delta \alpha}{\Delta x/x}$ .

Чувствительность пространственно-временного модулятора света (ПВМС) к управляющему сигналу необходима для уменьшения энергетических затрат на переключение элементов ПВМС. Она характеризует энергию или мощность импульсного / непрерывного управляющего электрического либо светового сигнала, необходимого для изменения оптических свойств элементов ПВМС до определенного уровня, и служащего в данном случае критерием измерения чувствительности. Существует несколько критериев оценки чувствительности: при амплитудной модуляции света таким критерием может являться достижение определенного уровня оптического контраста (отношения сигнал-шум), например максимального, равного  $e$  (основание натурального логарифма) или единице (порог обнаружения); при модуляции фазы (или поляризации) света чувствительность рекомендуется характеризовать по изменению этого параметра на  $\pi$  (что соответствует максимальной глубине модуляции сигнала при его последующем преобразовании в амплитудно-модулируемый сигнал) или же указывать другой приемлемый для сравнения уровень (в градусах, процентах и т. п.). В оптически управляемых ПВМС чувствительность также принято оценивать по энергии сигнала, необходимой для достижения 1 % дифракционной эффективности. Если допустить, что рассеиваемая в ПВМС энергия не должна превышать  $0.1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , при смене изображений с довольно низкой скоростью 25 кадр/с и коэффициентом полезного использования управляющего энергетического сигнала 0.25, минимальная чувствительность материала, определяемая по достижению максимальной глубины модуляции, должна быть не ниже  $103 \text{ Дж} \cdot 1 \cdot \text{см}^2$ . Часто ее выражают непосредственно в единицах плотности энергии (в данном случае требуется чувствительность  $10^{-3} \text{ Дж} \cdot 1 \cdot \text{см}^2$ ) или мощ-

ности (в Ватт·на квадратный сантиметр); используются также джоули или ватты, отнесенные к отдельному дискретному элементу электрически управляемого ПВМС – световому клапану или к элементу разрешения оптически управляемого ПВМС.

[Источники: Физический энциклопедический словарь под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983, 928 с. (С. 854); Пространственные модуляторы света / Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфенов А. В. М.: Радио и связь, 1997. 320 с.]

**Электрооптика** – раздел оптики, в котором изучаются изменения оптических свойств среды под действием электрического поля и вызванные этими изменениями особенности взаимодействия оптического излучения (света) со средой, помещенной в поле. Наложение электрического поля на свободные атомы или на другие квантованные системы приводит к снятию вырождения и к расщеплению энергетических уровней, пропорциональному квадрату напряженности поля или (в более сильных полях) его первой степени. В результате этого линии испускания или поглощения распадаются на ряд компонент, отличающихся не только частотой, но и поляризацией; несовпадение поглощений для различных поляризаций света приводит к наведенному полем дихроизму. Кроме того, поскольку каждой линии поглощения соответствует своя дисперсионная кривая, несовпадение последних для различных поляризаций света связано с анизотропией электронной поляризуемости и проявляется в малоинерционном ( $10^{-13} \dots 10^{-14}$  с) наведенном электрическом поле двулучепреломлении среды (*электрооптический эффект Керра, эффект Погкельса*). Другой механизм влияния электрического поля на оптические свойства связан с определенной ориентацией в поле молекул, обладающих постоянным дипольным моментом, или анизотропией поляризуемости. В результате, у первоначально изотропного ансамбля молекул появляются свойства одноосного кристалла. Характерное время ориентационных процессов колеблется от  $10^{-11} \dots 10^{-12}$  с для газов и чистых жидкостей до  $10^{-2}$  с и больше для коллоидных растворов, молекул, аэрозолей и др. Особенно сильно выражен ориентационный эффект в жидких кристаллах (время релаксации  $\sim 10^{-8}$  с). В твердых телах при наложении электрического поля наблюдается появление оптической анизотропии, обусловленной установлением различий в средних расстояниях между частицами решетки вдоль и поперек поля (стрикционный эффект). Как ориентационный, так и стрикционный эффекты не только дают существенный вклад в эффект Керра, но и приводят к изменению интенсивности и деполяризации рассеянного света под влиянием электрического поля.

*Электрооптический эффект Погкельса* – возникновение двойного лучепреломления в кристалле при приложении электрического поля в направлении распространения света. При этом *величина разности*

*фаз* расщепленных лучей *пропорциональна первой степени напряженности* электрического поля. Отсюда и название эффекта Поக்கельса как “*линейный электрооптический эффект*”, а также “*продольный электрооптический эффект*”. Эффект Поக்கельса слабо зависит от температуры. Он применяется при конструировании вращателей плоскости поляризации, в модуляторах света, в индикаторах электрического поля. Электрооптический эффект Керра. Многие изотропные вещества, помещенные в электрическое поле, приобретают свойства одноосных кристаллов, оптическая ось которых совпадает с направлением поля, т. е. обнаруживают оптическую анизотропию, приводящую к двойному лучепреломлению света, проходящего через вещество перпендикулярно направлению поля. При этом величина двойного лучепреломления пропорциональна квадрату напряженности поля и ее знак не изменяется при изменении направления поля на противоположное:  $n_e - n_o = VE^2/\lambda$ , где  $V$  – постоянная Керра, зависящая от химической природы вещества, его температуры и длины волны света. Это электрооптический эффект Керра, названный по имени шотландского физика Дж. Керра (J. Kerr, 1824–1907), другое название – “квадратичный электрооптический эффект”, а также “поперечный электрооптический эффект”. Величина эффекта зависит от температуры вещества и длины волны света, падающего на него. В газах эффект Керра мал; в жидкостях его величина больше; аномально сильно он проявляется в нитробензоле и подобных ему лазерных жидкостных средах. Значительным электрооптическим эффектом Керра обладают кристаллы. Используется он в электрооптических лазерных затворах, измерителях температуры, системах с управляемым фокусным расстоянием.

**Эффект Керра**, вызванный электрическим полем световой волны называется высокочастотным. Он проявляется в том, что для мощного лазерного излучения показатель преломления среды становится зависимым от интенсивности воздействующего излучения, т. е. среда становится нелинейной, что приводит к самофокусировке, дефокусировке световых лучей в ней. Здесь уже говорят о таких характеристиках вещества, как нелинейная рефракция и нелинейные восприимчивости среды.

[Источники: Физический энциклопедический словарь под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энцикл., 1983. 928 с. (С. 892); Политехнический словарь / Под ред. И. И. Артоболевского. М.: Сов. энцикл., 1976. 608 с. (С. 207); Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. М.: Наука., 1984. 360 с.; Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.].



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

---

## **КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**

Кафедра основана в 2002 году под названием «Оптическая физика и современное естествознание» в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики». Первым заведующим кафедрой был избран М.Н. Либенсон, возглавлявший лабораторию «Фотофизика поверхности» в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова.

Либенсон Михаил Наумович – известный ученый-физик, внесший значительный вклад в силовую оптику и фотофизику, лауреат Государственной премии СССР, доктор физ.-мат. наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, Соросовский профессор.

Преподавателями кафедры стали сотрудники ГОИ – академик РАН Е.Б. Александров, член корр. РАН А.М. Бонч-Бруевич, профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартанян, Н.В. Каманина, Е.Ю. Перлин, В.Н. Смирнов, А.В. Федоров, В.Б. Шилов; доценты: А.А. Ветров, Г.Н. Виноградова, Ю.М. Воронин, Г.С. Жданов, В.Л. Комолов, Г.А. Марциновский.

В 2004-2006 гг. кафедру возглавлял доктор тех. наук, профессор А.И. Степанов, а с 2006 г. ею руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров, который одновременно возглавляет Центр «Оптические информационные технологии» (ЦИОТ) в составе СПбГУ ИТМО.

Автор данного учебного пособия – доктор физ. мат. наук, профессор кафедры ОФиСЕ, нач. лаборатории «Фотофизика фуллеренсодержащих сред и голографических технологий» ФГУП НПК «ГОИ им.С.И.Вавилова» Каманина Наталия Владимировна.

Наталия Владимировна Каманина

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ  
КРИСТАЛЛОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ  
СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка  
Заведующая РИО

А.Л.Дубовиков  
Н.Ф.Гусарова

---

Редакционно-издательский отдел СПб ГУИТМО

Лицензия ИД №00408 от 05.11.99.

Отпечатано на ризографе Тираж 100 экз.

Заказ 1151

Подписано в печать 14.04.08

**Редакционно-издательский отдел**  
Санкт-Петербургского государственного  
университета информационных  
технологий, механики и оптики  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

