

07; 11; 12

© 1992

НЕЛИНЕЙНАЯ КУБИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ
В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА ПДА-ДМФАН.В. А г р и н с к а я, Л.А. Р е м и з о в а,
А.Ю. Т к а ч е н к о

Квазиодномерные органические сопряженные полимеры с делокализованной системой π -электронов представляют большой интерес для применений в системах оптической обработки информации. Это связано с большой величиной нелинейной кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$, наблюдаемой в области прозрачности, быстрыми временами ответа ($\tau < 10^{-12}$ с) и технологичностью полимерных материалов [1, 2]. Для объяснения величины и знака $\chi^{(3)}$ были предложены модель заполнения фазового пространства экситонов в квазиодномерной системе [3] и одноэлектронная зонная модель, учитывающая особенности распределения электронной плотности в одномерной системе [4]. Первая модель применима для описания нелинейной поляризуемости в области резонансных переходов, вторая — для нерезонансных переходов. В частности, в области, далекой от резонанса, предсказана сильная зависимость $\chi^{(3)}$ от ширины запрещенной зоны E_g и от резонансного коэффициента поглощения α :

$$\chi^{(3)} \sim E_g^{-6} \sim \alpha^3. \quad (1)$$

Предполагается, что при оптимально подобранной молекулярной структуре полимера можно достичь значений нерезонансной $\chi^{(3)} > 10^{-9}$ ед. СГСЭ. С другой стороны, модель 3 предсказывает линейную зависимость $\chi^{(3)}$ от α и дает максимальное резонансное значение $\chi^{(3)} = 3 \cdot 10^{-6}$ ед. СГСЭ для сопряженных полимеров типа полидиациетилена (ПДА).

Насколько нам известно, такие высокие значения $\chi^{(3)}$ не наблюдались в экспериментах по нелинейному оптическому преобразованию на ПДА: в нерезонансной области $\chi^{(3)} \leq 10^{-10}$ ед. СГСЭ, в области резонанса $\chi^{(3)} \leq 10^{-6}$ ед. СГСЭ. Такие значения, вообще говоря, недостаточны для практического использования ПДА. Необходимо отметить, что класс ПДА очень велик и далеко недостаточно изучен, что делает исключительно важным исследование нелинейных оптических свойств новых ПДА.

В настоящей работе методом вакуумного распыления были получены тонкие пленки нового соединения поли-(1.6 диметилфениламино, 2.4 гексадин) ПДА-ДМФА, исследованы его линейные и

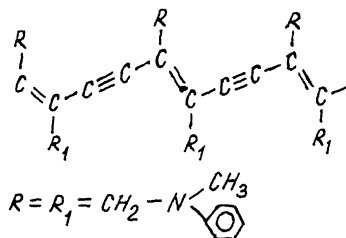


Рис. 1. Структурные формулы полидиацетилена и заместителя R .

нелинейные оптические свойства. Установлено, что оно обладает резонансными и нерезонансными значениями $\chi^{(3)}$, сравнимыми и даже больше известных значений для других ПДА. Это свидетельствует о хорошей надмолекулярной организации полимерных цепей и делает данный материал перспективным для применений в нелинейных оптических устройствах.

Электронная структура и способность к полимеризации различных ПДА сильно зависит от химической природы боковых групп R и их положения относительно основной цепи: структурные формулы ПДА и R см. на рис. 1.

Согласно теоретическим расчетам, сделанным в работе [5], заместители R, проявляющие акцепторные свойства по отношению к электронам основной цепи и содержащие в своей структуре фенольные группы (со своей делокализованной π -электронной системой), заметно искажают распределение электронной плотности в основной цепи и приводят к уменьшению E_g и, в соответствии с выражением (1), к возрастанию $\chi^{(3)}$. Мы наблюдали эффект уменьшения E_g и возрастания $\chi^{(3)}$ в ПДА с диаминовыми заместителями при переходе от заместителя донорного типа к заместителю акцепторного типа, содержащему фенольные группы [6]. Здесь мы исследовали ПДА с заместителем акцепторного типа ДМФА (2,2-диметилфениламин).

В последнее время для получения ориентированных органических полимеров используется метод вакуумного распыления [1]. В настоящей работе пленки ПДА-ДМФА были получены с помощью вакуумного распыления мономера диацетилена и последующей твердофазной полимеризации. Методами 4-х фотонного рассеяния и генерации третьей гармоники измерены величина и время релаксации кубической восприимчивости. Полученные результаты сравниваются с данными для пленок ПДА-ДМФА, высаженных и раствора CHCl_3 и ПММА (полиметилметакрилата) [6].

В качестве исходного соединения был выбран вторичный амин N-метиланилин с константой основности $K=5$, это означает,

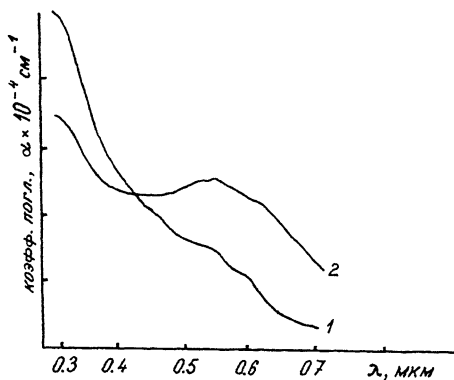


Рис. 2. Спектры оптического поглощения вакуумно распыленных тонких пленок ПДА ДМФА. Толщина пленок 1 - 1000 Å, 2 - 600 Å.

что данное соединение является акцептором электронов по отношению к атому азота (см. структурную формулу боковой группы на рис. 1). После процесса N -алкилирования соединение было использовано для получения диамина диацетилена по методу Хей [7]. Полученный в виде порошка мономер наносился на стеклянную подложку методом вакуумного распыления $T \sim 80^\circ\text{C}$, температура подложки поддерживалась $\sim 20^\circ\text{C}$. Исходные пленки были бесцветными, после твердофазной полимеризации под действием УФ облучения они приобретали оранжево-желтую окраску. Толщина пленок, измеренная с помощью интерференционного микроскопа, составляла 500-1000 Å.

Спектры поглощения полимеризованных пленок, снятые на двухлучевом спектрометре фирмы Бейкер, приведены на рис. 2. Основной максимум поглощения располагался в области спектра ($\lambda = 0.33-0.35$ мкм), в видимой области наблюдалась либо широкая полоса поглощения, либо структура на фоне непрерывного хвоста поглощения. Характерные длины волн $\lambda_1 = 0.60-0.59$ мкм и $\lambda_2 = 0.56-0.55$ мкм мы отождествили с экситонной полосой поглощения и с переходами зона-зона в полимерной цепи. Оцененное при этом значение E_g составляет $\sim 2.2-2.25$ эВ. Необходимо отметить, что величина коэффициента поглощения (α) в области полимерных полос почти на порядок больше соответствующих значений α для аморфных пленок ПДА-ДМФА, высаженных из раствора ПММА [6]. Это можно объяснить несколькими факторами: увеличением степени полимеризации, ориентацией полимерных цепей параллельно плоскости подложки, и более плотной упаковкой полимерных цепей в вакуумно распыленных пленках по сравнению с ПДА в матрице ПММА. Нам представляется, что эти факторы работают одновременно,

поэтому вклад каждого из них трудно оценить. Отметим, что полученные здесь пленки не полностью полимеризованы, поскольку полоса поглощения, связанная с полимером, не является доминирующей в спектре, а величина в максимуме полосы в 2-5 раз меньше, чем в полностью полимеризованных пленках ПДА ($\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [1, 2]), то есть степень полимеризации наших образцов не превышает 20-50 %.

Для определения нелинейной оптической восприимчивости 3-го порядка использовался метод 4-х фотонного рассеяния при бигармонической накачке [8]. Длина волны возбуждения $\lambda = 0.572 \text{ мкм}$, реализован вариант, близкий к вырожденному, разность частот накачки двух пучков света, падающих на образец, составляла $\Delta\omega = 1 \text{ см}^{-1}$. Такая расстройка исключает рассеяние на тепловой дифракционной решетке, поскольку частота низкочастотной составляющей осцилляций поляризации в этом случае значительно превышает обратное время термодиффузии. Дисперсия $|x^{(3)}|$ в зависимости от частоты расстройки $\Delta\omega$ позволяет определить время релаксации нелинейной поляризации, которое в наших образцах было $\sim 10^{-12} \text{ с}$. Столь малые времена релаксации характерны для ПДА даже при резонансном возбуждении, что связано с малым временем жизни экситонов. Значение $|x^{(3)}|$ для наших образцов было оценено $\sim (1-2) \cdot 10^{-7}$ ед. СГСЭ, что почти на три порядка выше, чем в пленках, высаженных из раствора с ПММА, $x^{(3)} = 1 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ [6]. Факт такого резкого возрастания $x^{(3)}$ свидетельствует в пользу ориентированного расположения цепей в вакуумно напыленных пленках, поскольку увеличение степени полимеризации в несколько раз привело бы к пропорциональному возрастанию $x^{(3)}$.

Для определения $x^{(3)}$ в нерезонансной области спектра использован метод ГТГ (генерации третьей гармоники), описанный в [1]. Для накачки использовался импульсный лазер ($\lambda = 1.064 \text{ мкм}$, $I = 1 \text{ мДж/имп}$, длительность импульса 200 пс, частота повторения разовая или 10 Гц). Световой пучок ослаблялся калиброванными фильтрами и призмой Глана. За образцом помещался фильтр, поглощающий основное излучение. Генерируемое излучение 3-ей гармоники регистрировалось фотоумножителем и усилителем. Детектируемый сигнал сравнивался с сигналом от кварцевого стекла с известным значением $x_s^{(3)}$ для данной длины волны 3.11×10^{-14} ед СГСЭ. Значение $x^{(3)}$ образца вычислялось, используя выражение:

$$|x^{(3)}| = \frac{2}{\mathcal{N}} \left(\frac{I}{I_s} \right)^{1/2} \frac{l_c}{l} |x_s^{(3)}|,$$

где l - толщина пленки ПДА, $l_c = 18 \text{ мкм}$ - длина когерентности для кварца, I и I_s - интенсивности сигнала от ПДА и образца сравнения. Зависимость сигнала ГТГ от интенсивности накачки

была близка к кубической. Величина $\chi^{(3)}$ была оценена в наших распыленных пленках $(1.2) \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ. Отметим, что это значение несколько занижено, поскольку не учитывалось поглощение излучения 3-ей гармоники ($\lambda_{3\omega} = 0.35$ мкм) в пленке ПДА, максимум поглощения которой находится в области спектра 0.33–0.35 эВ.

Полученное значение $\chi^{(3)}$ для нерезонансной области спектра хорошо согласуется с данными для других хорошо известных ПДА (ПТС и 4-БСМУ), измеренными в области спектра, далекой от двух и трех фотонных резонансов. Часто приводимые в литературе значения $\chi^{(3)} = 8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ для $\lambda = 1.9$ мкм относятся к трехфотонному резонансу экситонного возбуждения в ПТС и 4-БСМУ (длина волны основного экситонного поглощения для этих полимеров $\lambda = 0.63$ и 0.62 мкм соответственно). В нашем случае из структуры спектров поглощения наиболее длинноволновая полоса, соответствующая экситонному поглощению, расположена в области 0.59 мкм. Таким образом, длина волны возбуждения 1.06 мкм не попадает в область двух- и трехфотонных резонансов. С другой стороны, возбуждение при 4-х фотонном рассеянии ($\lambda = 0.572$ мкм) приводит к возбуждению экситонной системы в области резонанса. В этом случае для теоретической оценки может быть использована теория заполнения фазового пространства экситонов для одномерной системы [6]. Она предсказывает максимально возможное значение $\chi^{(3)} = 10^{-6}$ ед. СГСЭ. В наших образцах мы наблюдали на порядок меньшее значение, что может быть связано с неполной полимеризацией наших пленок и плохой ориентацией полимерных цепей.

В заключение можно сказать следующее. Предложен способ получения тонких полимерных пленок ПДА ДМФА с помощью вакуумного распыления. Полученный материал демонстрирует большие значения нелинейной кубической восприимчивости как в резонансной, так и в нерезонансной областях спектра, причем в резонансной области спектра столь большие значения $\chi^{(3)}$ наблюдались впервые для сопряженных полимеров. Результаты исследования указывают на возможность дальнейшего повышения нелинейной восприимчивости за счет увеличения степени полимеризации и ориентации полимерных цепей.

Авторы выражают признательность А.Г. Спиро, С.Е. Куля и А.Г. Хромову за измерение параметров образцов на установках 4-х фотонного рассеяния и генерации третьей гармоники, а также В.М. Тучкевичу за интерес к работе и полезные дискуссии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. / Под ред. Д. Шемлы и Ж. Зисса. Т. 2. М.: Мир, 1989.

- [2] Nonlinear Optics of Organic and Semiconductors.
Ed. T. Kobayashi. Berlin, Springer-Verlag,
1989.
- [3] Greene B.J., Orienstein J.,
Millard R.R., Williams L.R. // Phys
Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2750.
- [4] Agrawal G.R., Cojan C., Flyt-
zanis C. // Phys. Rev. 1978. V. 17.
P. 776.
- [5] Orchard B.J., Tripathy S.K. //
Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1844.
- [6] Агринская Н.В., Гук Е.Г., Ремизо-
ва Л.А. // ФТТ. 1992. В печати.
- [7] Нау А.С. // J. Org. Chem. 1962. V. 27.
P. 3320.
- [8] Yajima T., Souma H. // Phys. Rev.
1978. A17. P. 309.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
11 июня 1992 г.