

## Нелинейное пропускание в системе жидкий кристалл—полианилин— $C_{60}$ в ближней ИК-области спектра

© А.М. Тен,<sup>1,2</sup> И.С. Сидоров,<sup>1,2</sup> С.Э. Путилин,<sup>3</sup> И.Ю. Сапурина,<sup>4</sup> Н.В. Каманина<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nvkamanina@hotmail.com; kamanin@ffm.ioffe.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт высокомолекулярных соединений,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 17 января 2007 г.)

Впервые проведены исследования нелинейного пропускания в системе жидкий кристалл—электропроводящий полимер (полианилин)—фуллерен ( $C_{60}$ ) в ближнем инфракрасном диапазоне спектра на длинах волн 1080 и 805 nm. Изучена зависимость выходного излучения от концентрации фуллерена и плотности энергии падающего излучения в нано- и фемтосекундном режимах. Результаты экспериментов объяснены на основе процесса комплексообразования между органическим донором и фуллереном, а также вероятным поглощением фуллерена  $C_{60}$  на переходе 1.6 eV, запрещенном для чистых фуллереновых структур.

PACS: 42.65.-k

### Введение

Исследование новых наноматериалов, а также расширение областей их использования является актуальной проблемой разработки и совершенствования элементной базы систем обработки оптической информации, лазерной техники, оптоэлектроники в целом.

Проводящие полимеры как перспективные элементы такой базы обладают уникальным сочетанием фотоэлектрических, физико-химических и нелинейных оптических характеристик. Исследования и разработки в области электропроводящих полимеров инициировали появление множества их применений, таких как антикоррозийные покрытия, органические солнечные элементы, аккумуляторные батареи, светоизлучающие диоды. Полианилин (ПАНИ, polyaniline, PANI) является одним из наиболее широко используемых электронных полимеров [1–3]. Его применяют как матрицу либо часто смешивают или химически соединяют с другими промышленными пластиками для получения необходимых свойств. Активно используется свойство обратимости электрохимических процессов введения и выведения примесей в PANI, его долговременная устойчивость, способность обеспечивать антикоррозийную обработку поверхностей металла. Более того, полианилин является перспективным материалом для создания химических и потенциометрических биосенсоров с повышенной чувствительностью ввиду зависимости его электрохимических свойств от кислотности среды.

Применение полианилина в качестве одного из компонентов фоточувствительной среды для создания фуллереносодержащих жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов света с высокой скоростью

переключения электрооптического отклика впервые исследовано авторами работ [4,5]. Получено существенное сокращение времени переключения в полимер-диспергированных жидкокристаллических системах на основе фуллерена  $C_{60}$  и донорной молекулы полианилина. Было предположено, что ускорение переходных процессов связано с созданием дополнительного полевого градиента и повышением поляризуемости системы, вызванных комплексообразованием между полианилином и фуллереном.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса нелинейного поглощения в системе жидкий кристалл—полианилин—фуллерен  $C_{60}$  в ближнем ИК-диапазоне спектра, что является новой областью использования данных структур для создания средств защиты приемников излучения и глаз человека, определяющей актуальность поставленной задачи.

### Экспериментальные условия

В данной работе исследовалась органическая сопряженная система жидкий кристалл—полианилин—фуллерен  $C_{60}$ : фуллерен был введен в структурные звенья PANI на стадии синтеза полианилина, особенности синтеза были описаны ранее в работе [6]. Изучаемая структура была приготовлена как дисперсия PANI с фуллереном  $C_{60}$  в бензоле. Размер диспергированных в растворителе частиц составлял 20–30 nm. Концентрация фуллерена варьировалась в диапазоне 0.5–15 wt.%. Состав вводился в нематическую жидкокристаллическую композицию, на основе которой изготавливались тонкие слои 10  $\mu$ m, размещенные в кювете с предварительно

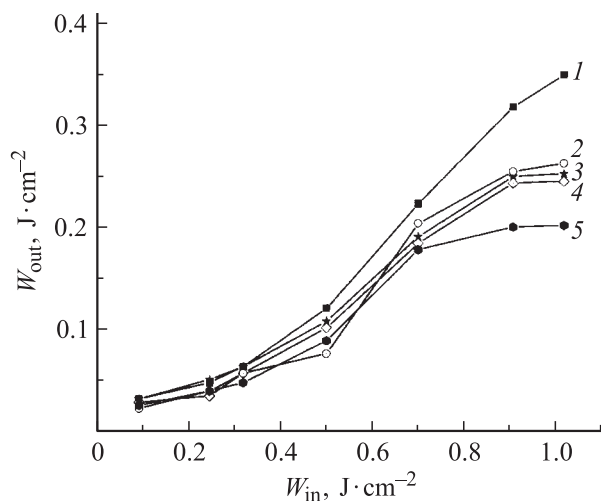
напыленными проводящими контактами, обработанными поверхностной электромагнитной волной [7]. Как сенсibilизация фуллеренами, так и специальная обработка проводящей поверхности обеспечивали повышение линейного пропускания структуры в ближнем ИК-диапазоне спектра. Заметим, что в качестве электрооптической жидкокристаллической компоненты использовалась нематическая смесь из класса цианобифенилов.

Изучение эффекта оптического ограничения лазерного излучения в среде указанного состава проводилось в условиях однопроходовой схемы, аналогичной [8]. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAlO<sub>3</sub>-лазер с длительностью импульса 10 ns и титан-сапфировый квази-непрерывный лазер с длительностью импульса 30 fs и частотой излучения 82 МГц. Длина волны выходного излучения была 1080 и 805 nm соответственно. Диаметр лазерного пятна на образце составлял ~ 2 и 1.5 mm соответственно. Регистрировались падающая и прошедшая через образец энергии. Регистрация входного и выходного сигналов осуществлялась непосредственно измерителями энергии лазерного излучения.

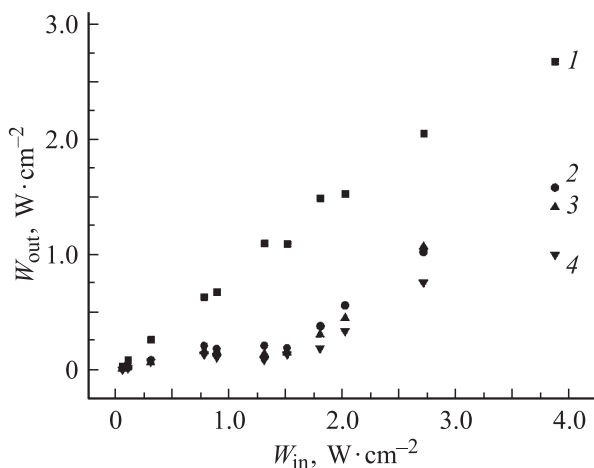
## Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты исследования эффекта ограничения лазерного излучения для системы жидкий кристалл–полианилин–C<sub>60</sub> на длине волны 1080 nm.

Показаны зависимости плотности выходной энергии излучения ( $W_{out}$ ) от плотности входной энергии ( $W_{in}$ ) для пяти структур: с содержанием 0 wt.% C<sub>60</sub> (рис. 1, кривая 1); 0.5 wt.% C<sub>60</sub> (кривая 2); 1 wt.% C<sub>60</sub> (кривая 3); 6 wt.% C<sub>60</sub> (кривая 4); 15 wt.% C<sub>60</sub> (кривая 5).



**Рис. 1.** Зависимость плотности энергии выходного излучения от входного значения для системы жидкий кристалл–полианилин–C<sub>60</sub> в зависимости от концентрации фуллерена. Длина волны 1080 nm, длительность импульса облучения 10 ns.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности выходного излучения от входного значения для системы жидкий кристалл–полианилин–C<sub>60</sub> в зависимости от концентрации фуллерена: 0, 1.0, 6.0, 15 wt.% (кривые 1–4 соответственно). Длина волны 805 nm, длительность импульса облучения 30 fs.

Учитывая, что линейное пропускание чистой полианилиновой матрицы в данном спектральном диапазоне находилось в диапазоне 70–75%, а погрешность эксперимента составляла 5–7%, данные, приведенные на рис. 1, адекватно свидетельствуют о проявлении нелинейного ограничения излучения в системе жидкий кристалл–полианилин–фуллерен C<sub>60</sub> в ближнем ИК-диапазоне спектра.

На рис. 2 приведены результаты исследования эффекта ограничения лазерного излучения для системы жидкий кристалл–полианилин–C<sub>60</sub> на длине волны 805 nm. Линейное пропускание на данной длине волны составляло 89, 88, 83, 67.5% для жидкокристаллических структур с PANI с концентрацией 0; 1; 6 и 15 wt.% фуллеренов C<sub>60</sub> соответственно.

Обсудим возможные физические механизмы, объясняющие данные зависимости и формирующие представления о фотофизическом воздействии на исследуемую систему в указанных спектральных областях. Заметим, что процессы нелинейного пропускания в видимом диапазоне спектра для сенсibilизированных фуллеренами сопряженных органических структур изучаются различными научными коллективами достаточно скрупулезно, в качестве механизмов ограничения рассматриваются обратное насыщенное поглощение, светоиндуцированное рассеяние, поглощение на свободных носителях. Эксперименты по нелинейному поглощению в ИК-диапазоне немногочисленны, а для системы жидкий кристалл–полианилин–фуллерен — проводятся впервые. Акцент будет сделан на влиянии поглощения комплексов с переносом заряда между органическим донором (полианилином) и эффективным акцептором электронов (фуллереном), а также на проявление двухфотонного поглощения фуллерена C<sub>60</sub>.

Для подтверждения процесса комплексообразования использовалось дополнительное изучение составов полианилин–C<sub>60</sub> методом лазерной масс-спектрометрии. Масс-спектры измерялись с помощью времяпролетного масс-спектрометра Reflex=III (фирмы Bruker). Ионизация исследуемых образцов осуществлялась с помощью азотного лазера. Длина волны излучения составляла 337 нм, длительность импульса 3 ns, частота следования импульсов 5 Hz, диапазон плотностей энергии вблизи  $5 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Сфокусированное излучение от лазера попадало на образец, расположенный в ионизационной камере времяпролетного масс-спектрометра. Разделение ионов по массам происходило за счет получения ими различной начальной скорости в одинаковом ускоряющем поле, которое подавалось в ионизационную камеру. Результаты обработки масс-спектрометрических данных представлены в работе [5]. В масс-спектре был зарегистрирован новый пик, отсутствующий в чистых матричных образцах полианилина. Он соответствует атомной массе 826. Данный пик был идентифицирован как соответствующий комплексу полианилин–фуллерен в силу следующих рассуждений. Действительно, основное структурное звено полианилина имеет атомную массу 91 [1], для фуллерена C<sub>60</sub> значение аналогичного параметра составляет 720. Тогда, учитывая связующий компонент полианилина — группу NH (атомная масса 15), можно рассчитать, что полученная новая атомная масса 826 соответствует новому образованию: комплексу между полианилином и фуллереном C<sub>60</sub>. Данный пик — достаточно слабый, но регистрируется при различных условиях воздействия на систему: как в режиме регистрации отрицательных ионов, так и в режиме тестирования положительных ионов.

Итак, одним из механизмов эффективного поглощения в исследуемой структуре возможно считать проявление процесса комплексообразования, что адекватно подтверждается данными масс-спектрометрии и напрямую связано с увеличением концентрации поглощающих центров (числа фоточувствительных комплексов с переносом заряда между полианилином и фуллереном), тестируемых данными по нелинейному пропусканию структуры (см. рис. 1 и 2).

Однако стоит обратить внимание, что в условиях эксперимента на длине волны 1080 nm необходимо учесть и процесс двухфотонного поглощения самого фуллерена C<sub>60</sub>. Действительно, резонансная линия поглощения фуллерена C<sub>60</sub> находится на длине волны 565 nm. Тогда, учитывая уширение энергетических уровней при полевых воздействиях, сравнимых или превосходящих внутреннее поле среды,  $E_{\text{int}} = e/a^2$ , где  $e$  — заряд электрона,  $a$  — размер атома (боровский радиус  $0.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ), становятся вполне вероятными процессы многофотонного поглощения.

Заметим, что энергетическая диаграмма уровней фуллерена C<sub>60</sub>, участвующих в эффекте ограничения оптического излучения, достаточно адекватно описана в

работе [9]. Показано, что импульс лазера возбуждает молекулу фуллерена из основного состояния  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_x$  (разница уровней близка к 2.2–2.3 eV), переход из которого в равновесное состояние  $S_1$  происходит за время релаксации  $\tau_2 = 1 \text{ ps}$ . Синглет-триплетное ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) взаимодействие происходит за время  $\tau_1 = 1.2 \text{ ns}$ , имеет высокую вероятность, поскольку разница уровней по энергии составляет  $\sim 0.4 \text{ eV}$  и квантовый выход в триплетное состояние близок к единице. Поскольку в условиях настоящего эксперимента длительность светового импульса (10 ns) больше, чем время синглетно-триплетной интерконверсии ( $\tau_1 = 1.2 \text{ ns}$ ), то триплетное метастабильное состояние выступает как накопитель возбужденных молекул, и эффект насыщения излучения в случае режима наносекундного воздействия реализуется при переходах  $T_n \rightarrow T_1$ . Итак, в данном конкретном случае нельзя исключить двухфотонное поглощение фуллерена C<sub>60</sub>, а значит, вполне вероятно проявление двухступенчатого ограничения, что представляет интерес с точки зрения создания средств защиты от интенсивного излучения при варьировании плотностью энергии последнего. Видно (рис. 1), что начальные участки нелинейной зависимости (диапазон плотностей падающей энергии  $0.1\text{--}0.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) действительно возможно сопоставить с проявлением ограничения в наносекундном режиме уже на первом этапе, при относительно низких полевых воздействиях.

Естественно, что вопрос о конкуренции указанных выше механизмов, их последовательности пока остается открытым, тем не менее уже в процессе настоящего исследования удалось установить уровни ослабления и значения плотностей энергий при воздействии ИК-излучения наносекундного диапазона на систему жидкий кристалл–PANI–C<sub>60</sub>, при которых достигается такое ослабление. Принято считать, что точка пересечения линейного и нелинейного участков зависимости нелинейного пропускания от значения падающего потока определяет уровень ослабления. Тогда, анализируя ход указанных зависимостей для кривых 2–5 (рис. 1), определяющих поведение структур при 0.5, 1.0, 6 и 15 wt.% C<sub>60</sub>, можно показать, что 3.5–5-кратное ослабление достигается при плотности падающей энергии  $0.5\text{--}0.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Неоднозначная динамика процессов наблюдается в режиме фемтосекундного облучения исследуемых структур (см. рис. 2). Действительно, с одной стороны, проявление концентрационной зависимости эффекта ограничения от числа возбуждаемых центров при изменении концентрации фуллеренов не противоречит влиянию на интегральное поглощение системы комплексов с переносом заряда. Однако, с другой стороны, близкое расположение экспериментальных точек при существенном изменении концентрации фуллеренов от 1 до 15 wt.% в диапазоне мощности облучения образцов  $0.25\text{--}1.75 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  свидетельствует о наличии дополни-

тельного поглощения, возможно, за счет именно чистого фуллеренового компонента.

Напомним, что переход из триплетного  $T_1$  состояния в основное (за счет излучательных процессов) с энергией 1.6 eV (длина волны близка к 805 nm) является запрещенным для чистых фуллереновых структур. Однако на возможное снятие указанного запрета для чистых пленок  $C_{60}$  было указано в работах [10,11] при дополнительной фотоинжекции электронно-дырочных пар. Было показано, что в пленках  $C_{60}$  происходит фотоиндуцированное увеличение поглощения в области оптических переходов 1.6 и 2.3 eV, запрещенных в молекуле  $C_{60}$ , и длинноволновое смещение разрешенного перехода 3.5 eV при фотоинжекции электронно-дырочных пар. Фотоинжекция осуществлялась непрерывным аргоновым лазером ( $h\nu = 2.54$  eV) либо импульсным эксимерным лазером на XeCl ( $h\nu = 4.03$  eV) с длительностью импульса 20 ns и частотой повторения 20 Hz, при этом средняя плотность мощности составляла  $\sim 60$  mW · cm<sup>-2</sup>, а пиковая —  $\sim 150$  kW · cm<sup>-2</sup>.

Оптическое возбуждение позволяло создавать в пленке фуллерена малые изменения концентрации носителей, однородные по объему пленки. Среди возможных моделей самой вероятной авторам [10,11] представилась модель гибридизации симметричных волновых функций состояний, определяющих низкоэнергетичную область фундаментального поглощения фуллерена, с антисимметричной функцией, ответственной за дипольно-разрешенный переход 3.5 eV. При этом степень гибридизации возрастала с увеличением межмолекулярного взаимодействия при оптическом возбуждении электронно-дырочных пар. Было также замечено, что усиленное лазерным воздействием межмолекулярное взаимодействие может привести к фотополимеризации  $C_{60}$ , приводящей к долгоживущим изменениям физических свойств фуллеренов.

Возвращаясь к системе на основе PANI, стоит сказать, что об усилении межмолекулярного взаимодействия в PANI, сенсibilизированного акцепторными молекулами TCNQ (краситель 7,7,8,8 — tetracyanoquinodimethane), было обращено внимание в [2]; показано увеличение поглощения сенсibilизированной системы с ростом числа комплексообразующих агентов на длинах волн выше 800 nm. В наших экспериментах в качестве эффективного акцептора выступает фуллерен  $C_{60}$ , который активно взаимодействует с донорным фрагментом молекулы полианилина.

Итак, с учетом результатов исследований авторов [2,10,11] и полученных результатов экспериментов настоящего исследования фотоиндуцированные изменения нелинейного поглощения в системе жидкий кристалл—полианилин—фуллерен  $C_{60}$  на длине волны 805 nm при мощности облучения на уровне 0.5–1.5 W · cm<sup>-2</sup>, по-видимому, возможно объяснить в рамках модели гибридизованных электронных состояний, предложенной в [10,11], а также комплексообразованием. Заметим, что даже в фемтосекундном диапа-

зоне лазерного воздействия после увеличения мощности входящего излучения до 1.5–1.75 W · cm<sup>-2</sup> наблюдается практически линейная зависимость выходного сигнала от входного, что обусловлено нагревом жидкокристаллической среды и ее переходом в изотропную фазу.

Итак, проявление многофотонных процессов, влияние фотоинжекции электронно-дырочных пар при оптическом возбуждении, комплексообразование могут вносить вклад в интегральное поглощение системы жидкий кристалл—полианилин—фуллерен при ее облучении излучением ближнего ИК-диапазона.

## Заключение

Методом лазерной физики проведено исследование нелинейного пропускания в системе жидкий кристалл—полианилин—фуллерен  $C_{60}$ . Установлены уровни ослабления и плотности падающей энергии, ослабляемой излучаемой структурой. Высказано предположение, что несколько фотофизических механизмов ответственны за нелинейное поглощение: комплексообразование между органической донорной молекулой полианилина и акцептором электронов фуллереном и двухфотонное поглощение непосредственно фуллерена  $C_{60}$ . Предположено, что при условиях облучения в фемтосекундном диапазоне на длине волны 805 nm нельзя не учитывать фотоинжекцию электронно-дырочных пар, что способно создавать дополнительные концентрации носителей заряда, участвующих в интегральном поглощении структур.

Появление дополнительного масс-спектрометрического пика, соответствующего суммарной массе фуллерена и фрагмента полианилина служит доказательством возможности комплексообразования в указанной выше системе при дополнительном ее исследовании методом лазерного масс-спектрометрического анализа.

Исследование может быть полезно при подборе сред для защиты технических приемников излучения и глаз человека от интенсивных световых полей. Результаты настоящего изучения возможно принять во внимание при рассмотрении вопросов создания органических солнечных элементов, поскольку, как было показано ранее [5,12], в нематических жидких кристаллах, сенсibilизированных фуллереносодержащими комплексами, наблюдается квазисмектическая структура, существенно отличающаяся от нематика по упаковке молекулярных слоев. Заметим, что результаты исследования могут быть существенно расширены при приложении к жидким кристаллам, сенсibilизированным наноструктурами, прямого электрического воздействия, как было, например, продемонстрировано в работе [13] при исследовании жидких кристаллов с введенными нанотрубками.

Авторы благодарят В.И. Студенова (ГОИ им. С.И. Вавилова), В.Г. Беспалова (СПбГУИТМО), а также С.В. Мурашова (Институт Фока, Санкт-Петербургский университет) за полезное обсуждение.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 04-03-32249 и программы ФЦП НТБ (проект „Лимитер“).

## Список литературы

- [1] *Sauerland V., Schindler R.N.* // Synthetic metals. 1996. Vol. 82. P. 193–199.
- [2] *Dmitriev O.P., Lavrik N.V.* // Synthetic metals. 1997. Vol. 90. P. 1–4.
- [3] *Al-Attar H.A., Telfan A.Dh.* // Opt. Commun. 2004. Vol. 229. P. 263–270.
- [4] *Каманина Н.В., Московских Д.А., Денисюк И.Ю., Михайлова М.М., Бутянов С.В., Погарева В.Г., Мезанов А.В., Зубцова Ю.А., Шулев В.А., Сапурина И.Ю.* // Оптический журн. 2004. Т. 71. № 3. С. 72–76.
- [5] *Kamanina N.V., Zubtsova Yu.A., Shulev V.A., Mikhailova M.M., Murashov S.V., Denisyuk A.I., Butyanov S.V., Sapurina I.Yu.* // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 106. P. 145–148.
- [6] *Sapurina I., Mokeev M., Lavrentev V., Zgonnik V., Trchová M., Hlavatá D., Stejskal J.* // Eur. Polym. J. 2000. Vol. 36. P. 2321–2326.
- [7] *Васильев П.Я., Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып.18. С. 8–13.
- [8] *Kamanina N.V.* // Opt. Commun. 1999. Vol. 162. N 4–6. P. 228–232.
- [9] *Couris S., Koudoumas E., Ruth A.A., Leach S.* // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 1995. Vol. 8. P. 4537–4554.
- [10] *Баженев А.В., Горбунов А.В., Волкодав К.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. С. 326–328.
- [11] *Баженев А.В., Горбунов А.В., Максимук М.Ю., Фурсова Т.Н.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. С. 246–256.
- [12] *Каманина Н.В., Комолкин А.В., Евлампиева Н.П.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 65–70.
- [13] *Садовой А.В., Названов В.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. С. 30–34.