

03:07

Механизмы нелинейного пропускания излучения в растворах и тонких пленках системы: 2-циклооктиламин-5-нитропиридин—C₇₀

© С.В. Лихоманова, Н.В. Каманина

НПК „ГОИ им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет информационных
технологий, механики и оптики
Санкт-Петербургский государственный технический университет „ЛЭТИ“
E-mail: lsv-87@bk.ru
E-mail: nvkamanina@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 декабря 2011 г.

Рассмотрены процессы нелинейного пропускания излучения в растворах и тонких пленках структуры 2-циклооктиламина-5-нитропиридина, sensibilizированной фуллереном C₇₀. Дискутируются возможные механизмы, ответственные за ослабление световых потоков. Для подтверждения одного из механизмов нелинейного пропускания излучения в работе приведены результаты DSC-анализа для чистого вещества и sensibilizированного фуллереном.

Благодаря своим уникальным физическим свойствам наноразмерные аллотропные формы углерода, такие как фуллерены, нанотрубки, графены, астралены и шунгиты, широко исследуются и могут найти применение в солнечной энергетике, медицине и нелинейной оптике [1–3]. Одним из физических явлений, наблюдаемых в органических композитах с углеродными наночастицами, плодотворно изучаемых в нелинейной оптике, является эффект оптического ограничения лазерного излучения, который достаточно наглядно визуализируется именно в системах с фуллеренами C₆₀ и/или C₇₀. Указанный эффект проявляется в нелинейной зависимости пропускания от плотности энергии (или интенсивности) падающего излучения за счет увеличения сечения поглощения фуллерена в возбужденном состоянии. При достижении значения определенной для каждой органической сопряженной системы пороговой величины плотности падающей энергии наблюдается четкий

переход линейной зависимости пропускания к участку насыщения, что обуславливает возможность применения таких систем в качестве нелинейного фильтра. Как правило, для фуллеренсодержащих органических композитов эффект ограничения объясняется уникальной системой уровней самого сенсibilизатора — фуллерена. Однако под действием лазерного излучения в среде могут происходить различные процессы, приводящие к наблюдаемому эффекту ограничения мощности падающего излучения. Данные процессы могут возникать благодаря следующим механизмам: нелинейное рассеяние, поглощение на свободных носителях, потери энергии за счет дифракции излучения на наноструктурах, комплексообразование и др.

В данной работе рассмотрены свойства оптического ограничения 1%-го раствора 2-циклооктиламина-5-нитропиридина (COANP) в тетрахлорэтаноле, сенсibilизированного фуллереном C₇₀, а также светоиндуцированные отклики системы жидкий кристалл (ЖК)—COANP—C₇₀. Толщина кварцевой кюветы, в которой находился исследуемый раствор на основе сенсibilизированного COANP, составляла 10 мм; толщина ЖК-ячейки была 10 мкм. Экспериментальная схема для изучения оптического ограничения аналогична детально описанной ранее в работе [4]; дифракционные решетки в ЖК-ячейке с комплексом на основе структуры COANP—C₇₀ записывались в режиме дифракции Рамана—Ната на пространственной частоте 100 мм⁻¹, аналогично [5]. В обоих типах экспериментов использовалась вторая гармоника импульсного неодимового лазера на длине волны 532 нм с длительностью импульса 10 нс.

Установлено в эксперименте по измерению нелинейного пропускания лазерного излучения (рис. 1) при варьировании плотности энергии, что в диапазоне плотности энергии от 0.1 до 0.5 J·см² комплексообразующая система COANP—C₇₀ достаточно перспективна для создания ограничителей лазерного излучения видимого диапазона спектра. Уровень ограничения при плотности падающей энергии ~ 0.35 J·см² с минимальной исследуемой концентрацией молекул C₇₀ (0.5 wt.%) составил 6 раз (рис. 2), а при максимальной концентрации C₇₀ (~ 20 wt.%) — 18 раз. Заметим, что при рассмотрении механизмов, ответственных за данный процесс, кроме обратного насыщенного поглощения, необходимо учесть поглощение межмолекулярных комплексов с переносом заряда между NH-группой молекулы COANP и фуллереном, сродство к электрону которого (~ 2.65 eV)

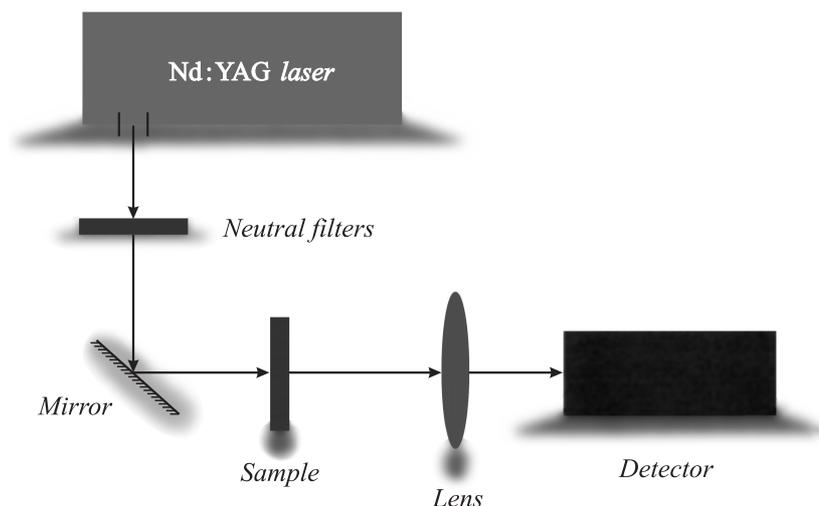


Рис. 1. Схема эксперимента по исследованию оптического ограничения в растворе COANP в тетрахлорэтаноле, сенсibilизированного C_{70} .

в 5–7 раз выше, чем сродство к электрону внутримолекулярного акцептора COANP (0.4–0.54 eV). Некоторые доказательства процесса межмолекулярного комплексообразования в системе COANP– C_{70} были приведены ранее в работе [6] с учетом анализа масс-спектра. В данном исследовании на основе кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, полученных для порошков COANP с разной концентрацией фуллерена C_{70} , зарегистрированы сдвиги температуры кристаллообразования, плавления и температуры стеклования. Изучались равновески сухого материала в количестве 5 mg. Сдвиги составили: по температуре плавления от 69.91°C (чистый порошок COANP) до 74.50°C (1 wt.% C_{70}); 75.87°C (2 wt.% C_{70}); 74.92°C (5 wt.% C_{70}); по температуре кристаллизации от 37.78°C (чистый COANP) до 55.72°C (1 wt.% C_{70}); 57.62°C (2 wt.% C_{70}); 60.73°C (5 wt.% C_{70}); по температуре стеклования от минус 14.64°C (чистый COANP) до минус 10.95°C (1 wt.% C_{70}); минус 10.91°C (2 wt.% C_{70}); минус 10.41°C (5 wt.% C_{70}). Таким образом, повышение уровня температур кристаллизации и плавления не противоречит данным масс-спектроскопических измерений,

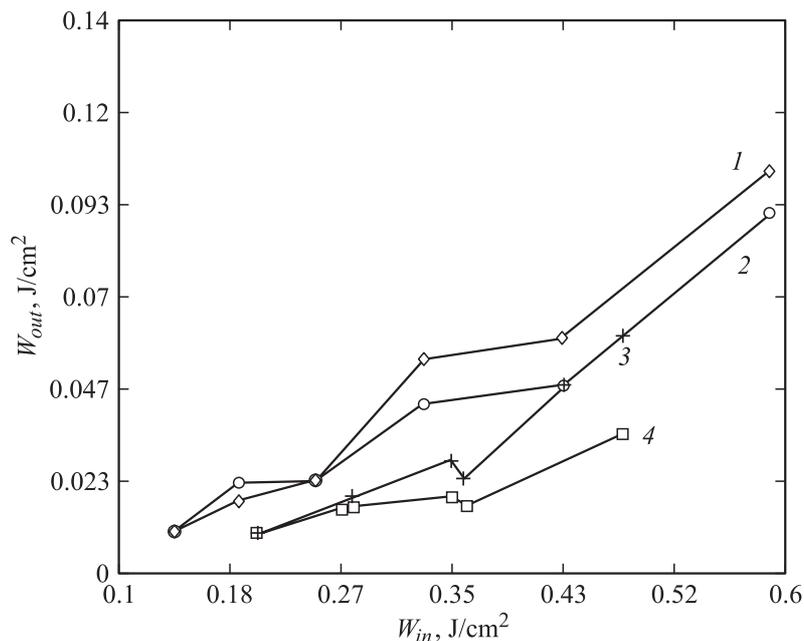


Рис. 2. Зависимость мощности прошедшего через среду лазерного излучения от мощности падающего излучения: кривые 1–4 соответствуют нелинейному пропусканию исследуемой системы при концентрации фуллерена соответственно: 0.5, 1.0, 10, 20 wt. %.

выявивших наличие межмолекулярного комплекса с соответствующей массой вылетающих частиц при повышенном тепловом воздействии. Некоторое повышение температуры стеклования также находится в хорошем согласии с активацией межмолекулярного взаимодействия при более высоких температурах, чем это регистрируется для чистого COANP.

Стоит обратить внимание, что наличие процесса комплексообразования должно приводить к росту дипольного момента в наноструктурированной среде. Увеличение же дипольного момента, как было показано в статье [7], должно привести к росту таких нелинейных параметров, как нелинейная восприимчивость третьего порядка и

нелинейная рефракция, что и было зарегистрировано в экспериментах по записи тонких амплитудно-фазовых голограмм. Данные нелинейные характеристики определялись по светоиндуцированному измерению показателя преломления для сенсibilизированных пленок СОАНР и ЖК-ячеек на его основе. Процедура пересчета светоиндуцированного дифракционного отклика соответствовала методике, описанной в [8]. Таким образом, с одной стороны, светоиндуцированные добавки к показателю преломления для изученных структур составили: $6.8 \cdot 10^{-3}$ (тонкая пленка сенсibilизированного СОАНР) и $3.2 \cdot 10^{-3}$ (ЖК-ячеек на его основе). Это при пересчете на коэффициент нелинейной рефракции n_2 и кубичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$, ответственной за изменение локальной поляризации единицы объема среды, хорошо попадает в диапазон значений нелинейных параметров $n_2 \sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{kW}^{-1}$ и $\chi^{(3)} \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ esu}$, определенных для таких сопряженных материалов, как полиимиды, пиридины, пролинолы, карбозолы и др. С другой стороны, данные значения нелинейных параметров указывают на определенные потери энергии за счет дифракции, а следовательно, данный светоиндуцированный эффект может быть рассмотрен как один из механизмов ограничения излучения.

Работа была выполнена в отделе „Фотофизика сред с нанообъектами“ ФГУП «Научно-производственная корпорация „Государственный оптический институт имени С.И. Вавилова“». Частично результаты работы были доложены на сербской конференции молодых специалистов „The Ninth Students' Meeting, SM-2011“, 16–18 ноября 2011 г., University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-00916, а также ФЦП НТБ программой, проект „Модулятор с ПЭВ“.

Список литературы

- [1] Robertson J. // *Materialstoday*. 2004. V. 7. P. 46–52.
- [2] Buchnev O., Dyadyusha A., Kaczmarek M., Reshetnyak V., Reznikov Yu. // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2007. V. 24. N 7. P. 1512–1516.
- [3] Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. V. 486. P. 1–11.
- [4] Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинцев А.Г., Мак А.А. // *Оптический журнал*. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.

- [5] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // Opt. Quantum Electron. 1997. V. 29. N 1. P. 1–9.
- [6] *Каманина Н.В., Плеханов А.И.* // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. В. 3. P. 443–452.
- [7] *Каманина Н.В.* // УФН. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
- [8] *Ахманов С.А., Никитин С.Ю.* Физическая оптика. М.: Изд-во Московского ун-та, 1998. 656 с.