

# Новые полимерные наноконпозиции с гигантской динамической оптической нелинейностью

© И.В. Юрасова, О.Л. Антипов\*, Н.Л. Ермолаев\*, В.К. Черкасов\*\*,  
Т.И. Лопатина\*\*, С.А. Чесноков\*\*, И.Г. Ильина\*\*\*

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Институт прикладной физики Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\*\* Институт металлоорганической химии Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\*\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

E-mail: irene\_yurasova@mail.ru

Исследована „гигантская“ оптическая нелинейность новой органической композиции на основе проводящего полимера поли(9-винилкарбазола) и хиноновых производных в качестве фотогенератора заряда. Изменение показателя преломления тонкой полимерной пленки (толщиной 60  $\mu\text{m}$ ) составило величину  $\Delta n = -7.3 \cdot 10^{-3}$ . Объяснен механизм нелинейности, связанный с различием поляризуемостей молекулы хинона и его анион-радикала, возникающего под воздействием лазерного излучения. Нелинейность тестировалась методами самовоздействия гауссова пучка в слое среды и  $z$ -сканирования тонкой пленки на длине волны 633 nm. Подобные комплексные материалы могут находить применение в качестве эффективных сред для широкого диапазона приложений, включая обработку изображения, хранение оптической информации и обращение волнового фронта.

## 1. Введение

Нелинейно-оптические свойства органических полимерных композиций вызывают постоянный интерес исследователей благодаря широким потенциальным возможностям применения подобных сред, например в сфере хранения и обработки оптической информации, а также во многих других областях [1–3]. Органические материалы имеют ряд привлекательных и уникальных особенностей, среди которых большие величины нелинейно-оптических восприимчивостей, структурная гибкость, простота обработки и сравнительно низкая стоимость. Целый ряд их существенных преимуществ перед неорганическими средами делает органические вещества перспективными и вполне конкурентоспособными с точки зрения применения в современных системах оптической коммуникации. Этим фактом объясняется появление среди актуальных задач нелинейной оптики проблемы поиска и исследования новых полимерных композиций, обладающих нелинейно-оптическими и электрооптическими свойствами, пригодными для реальных приложений.

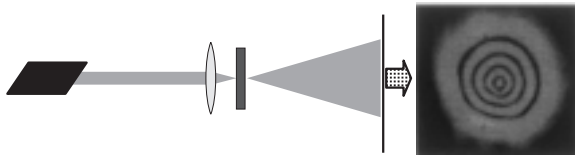
В рамках указанной проблемы авторами ранее была исследована инерционная оптическая нелинейность фоторефрактивных полимерных композиций на основе проводящего полимера поливинилкарбазола (ПВК) и фуллеренов  $C_{70}$  и  $C_{60}$  [4]. Было дано объяснение механизма нелинейного изменения показателя преломления таких материалов, связанного с динамической модификацией молекулы фуллерена в его анион-радикал под воздействием пучка гелий-неонового лазера (на длине

волны 633 nm). Посредством ряда оптических экспериментов были измерены величина и знак нелинейности.

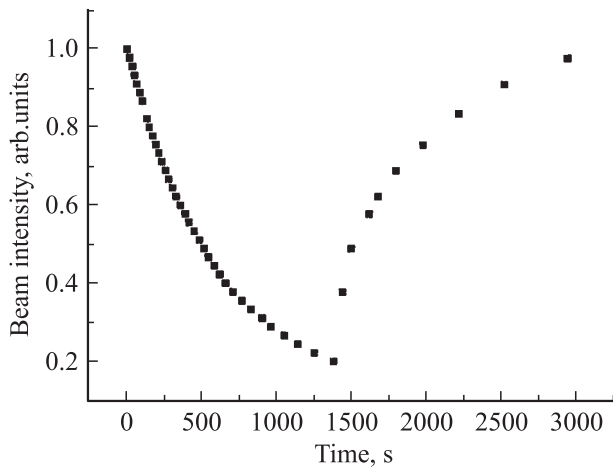
Цель настоящей работы — изучение подобных по составу полимерных органических композиций, в которых роль фоточувствительного компонента вместо фуллерена играют другие молекулы, относящиеся к классу хинонов. Для тестирования нелинейного отклика использовались стандартные методы  $z$ -сканирования и самовоздействия гауссова лазерного пучка в слое среды.

## 2. Экспериментальное исследование самовоздействия пучков в пленках

В соответствии с предложенным в [4] механизмом возникновения эффекта сомофокусировки лазерного излучения для его реализации полимерная органическая композиция должна содержать фоточувствительную донорно-акцепторную пару, обладающую определенными свойствами. Облучение композиции должно приводить к эффективному переносу электрона от донорного компонента к акцепторному. При этом фотовзаимодействие компонентов пары должно ограничиваться только переносом электрона и не приводить к последующей химической реакции между ними или квантовый выход такой реакции должен быть минимальным. Рассмотрим донорно-акцепторную пару  $n$ -хлоранил–ПВК с учетом перечисленных выше условий. В принципе, между этими соединениями возможна фотохимическая реакция переноса водорода с образованием новых соединений и соответственно расходом компонентов исходной пары. Реакция фотопереноса водорода идет постадийно через



**Рис. 1.** Схема наблюдения эффекта взаимодействия лазерного пучка в слое среды. 1 — гелий-неоновый лазер, 2 — линза с фокусным расстоянием  $F = 5.5$  см, 3 — ячейка, 4 — экран.



**Рис. 2.** Характерная картина динамики формирования и релаксации нелинейной линзы. Момент времени  $t = 1380$  с соответствует моменту выключения светового поля.

перенос электрона, а затем протона. Расчет свободной энергии переноса электрона  $\Delta G_e$  [5] для этой пары реагентов дает значение  $\Delta G_e \sim -0.77$  eV (при расчете электрохимический потенциал окисления ПВК приравнен таковому для этилкарбазола: 1.12 V [6]). Известно, что в этом случае константа скорости фотопереноса электрона между реагентами является максимальной [5,7]. В то же время, при таких значениях  $\Delta G_e$  величина константы скорости реакции фотовосстановления *n*-хлоранила должна быть незначительной [8]. Иными словами, фото-взаимодействие между *n*-хлоранилом и ПВК в основном должно ограничиваться обратимым переносом электрона без протекания дальнейшей химической реакции, и данные соединения могут быть использованы в качестве основных компонентов искомой композиции.

Исследовалась композиция, содержащая полимер ПВК в качестве проводящей матрицы, *n*-хлоранил в роли фотосенсибилизатора и смесь пластификаторов — этилкарбазола и фенил-триметоксисилана (в процентном соотношении 41.5:3:55.5% соответственно). Тестируемые образцы представляли собой пленки толщиной 60...100 мкм, которые изготавливались из раствора в толуоле и помещались между двумя стеклянными пластинками.

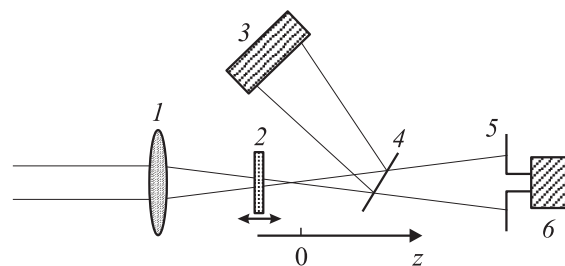
Наблюдение эффекта самодифракции в исследуемом нелинейном слое было возможно при распро-

странении в нем слабо сфокусированного гауссова пучка непрерывного гелий-неонового лазера (длина волны  $\lambda = 633$  nm, исходная мощность — 15 mW) (рис. 1). При этом в условиях сильной фокусировки в дальней зоне формировалась абберационная нелинейная линза — характерное распределение интенсивности светового поля в виде концентрических чередующихся светлых и темных колец (рис. 1). Данный факт служит неоспоримым доказательством нелинейного отклика исследуемой композиции. В нашем случае при фокусировке лазерного пучка линзой с фокусным расстоянием  $FF = 5.5$  см наблюдалась устойчивая картина из тринадцати колец. Характерное время формирования нелинейной линзы находилось в обратной зависимости от интенсивности записывающего пучка, что является отличительной особенностью оптической нелинейности, в механизме которой решающую роль играет процесс фотовозбуждения. Динамика формирования и релаксации нелинейности исследуемой композиции представлена на рис. 2. Результаты эксперимента показывают, что наблюдаемая линза не является тепловой, поскольку время ее релаксации значительно превосходит время температуропроводности полимера  $\tau_T$  в пленке толщиной  $l$ . Время  $\tau_T$  определяется соотношением  $\tau_T = l^2/4\chi$  (где  $\chi$  — коэффициент температуропроводности полимерной матрицы) и дает величину  $\tau_T \approx 25$  ms при  $l \approx 0.1$  mm и  $\chi \approx 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/с.

### 3. Измерение величины нелинейности пленки методом z-сканирования

Величина нелинейности, а также ее знак определялись с помощью известного метода z-сканирования тонкой пленки. Этот экспериментальный способ заключается в определении константы оптической нелинейности по изменению интенсивности пучка, прошедшего нелинейный слой, в зависимости от его положения относительно фокуса линзы [9].

В нашем эксперименте полимерная пленка перемещалась в направлении *z* вдоль фокальной перетяжки (рис. 3). При этом измерялась интенсивность пучка в дальней зоне на оси в зависимости от положения пленки относительно фокуса линзы (рис. 4).



**Рис. 3.** Схема z-сканирования. 1 — линза с фокусным расстоянием  $F = 11$  см; 2 — ячейка; 3, 6 — фотоприемники; 4 — делительная пластина; 5 — диафрагма.

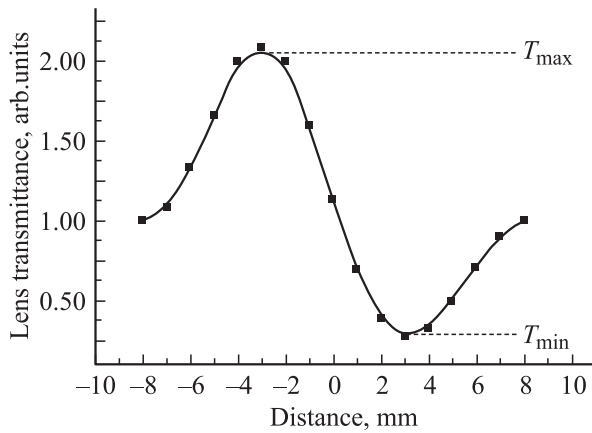


Рис. 4. Кривая, полученная в результате  $z$ -сканирования.

Оценка величины нелинейного отклика композиции была проведена в предположении, что оптическая нелинейность пленки локально связана со световым полем и тем самым для нее выполняется соотношение  $\Delta n = n_2 I$ . Также пренебрегалось малыми изменениями коэффициента поглощения среды ( $\Delta\alpha$ ), способными вызывать дополнительную модуляцию амплитуды в поперечном сечении светового пучка (нетрудно оценить, что вклад этого эффекта в нелинейную рефракцию пучка несуществен по сравнению с вкладом нелинейного изменения показателя преломления среды при выполнении условия  $\Delta\alpha \ll \Delta n k$ , где  $k$  — волновое число). Для подобной локальной нелинейности хорошо разработано описание  $z$ -сканирования на основе теории самофокусировки, которое позволяет определить величину малых изменений показателя преломления среды ( $\Delta n$ ) из соотношения

$$\Delta n = \Delta T / (0.4(1 - S)^{0.27} k L_{\text{eff}}), \quad (1)$$

где  $S$  — коэффициент пропускания регистрирующей апертуры (отношение полного радиуса ограничивающей апертуры на оси к радиусу пучка);  $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha l)) / \alpha$  — эффективная длина нелинейного взаимодействия;  $\alpha$  — коэффициент поглощения среды;  $\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$  — изменение нормированной линзовой прозрачности, определяемое как разность величин коэффициента пропускания (отношение мощности пучка, прошедшего малую диафрагму на оси, к полной мощности пучка после нелинейного слоя) в точках экстремума экспериментальной кривой  $z$ -сканирования. По известной интенсивности пучка на оси и измеренной в эксперименте величине  $\Delta T$  можно определить значение нелинейного коэффициента  $n_2$ .

Оценка максимального изменения показателя преломления исследуемого образца из выражения (1) по известным параметрам нашего эксперимента дала величину  $\Delta n = -7.3 \cdot 10^{-3}$ . Отрицательный знак  $\Delta n$  свидетельствует о дефокусирующей нелинейности данной композиции.

## 4. Заключение

Наблюдаемый в эксперименте эффект самофокусировки лазерного пучка в полимерном слое показал наличие сильной оптической нелинейности в исследуемой композиции, содержащей ПВК, пластификаторы и сенсibiliзирующий  $n$ -хлоранил. Обнаруженный эффект нельзя объяснить ни фоторефрактивной нелинейностью (ввиду отсутствия в составе смеси компонента, обладающего электрооптическим откликом), ни тепловой (так как время релаксации линзы намного превосходит время температуропроводности на толщине полимерной пленки). Нелинейное изменение показателя преломления образца вследствие фотохимических процессов за время измерений также не происходило, поскольку в ходе эксперимента не было зафиксировано образования каких-либо новых устойчивых химических соединений. На основании этого проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что сильная оптическая нелинейность, найденная в подобных полимерных композициях, имеет фотохромную природу, объясняющуюся различием поляризуемости молекулы  $n$ -хлоранила и его анион-радикалов, возникающих под действием лазерного излучения.

Механизм нелинейности можно описать следующим образом. Введение  $n$ -хлоранила в раствор ПВК в толуоле приводит к резкому изменению окраски раствора. В спектрах поглощения появляется захватывающая весь видимый диапазон широкая полоса поглощения, с максимумом при  $\lambda = 530$  nm, которой нет в спектрах поглощения индивидуальных растворов  $n$ -хлоранила и ПВК. Данная полоса относится к полосе поглощения комплекса с переносом заряда между  $n$ -хлоранилом и ПВК. Облучение по полосе переноса заряда приводит к образованию ион-радикальной пары, состоящей из анион-радикала хинона и катион-радикала ПВК. А эффект изменения показателя преломления различных веществ при возбуждении молекул, имеющих разную поляризуемость в основном и возбужденном состояниях, достаточно хорошо известен (см., например, [10]).

Оптическая нелинейность исследованных фоточувствительных хинон-содержащих полимерных композиций по своей величине не уступает таковой в большинстве аналогичных сред [11]. Основным недостатком описанных выше материалов, безусловно, является деградация пленки, избежать которую возможно только путем тщательной герметизации. В то же время „гигантская“ нелинейно-оптическая восприимчивость хинон-содержащей композиции представляется весьма перспективной с точки зрения использования в устройствах обработки оптической информации (например, для выделения сигнала на фоне случайного флуктуирующего шума).

## Список литературы

- [1] N. Peyghambarian, S. Marder, Y. Koike, A. Persoons. IEEE J. Selected Topics Quant. Electron. **7**, 5, 757 (2001).
- [2] A. Kost, L. Tull, M.B. Klein, T.K. Dougherty, W.E. Elias. Optics Lett. **18**, 334 (1993).
- [3] Y. Zhang, T. Wada, H.J. Sasabe. Mater. Chem., **8**, 809 (1998).
- [4] I.V. Yurasova, O.L. Antipov. Opt. Commun. **224**, 4–6, 329 (2003).
- [5] H. Leonhardt, A. Weller. Ber. Bunsennges. Phys. Chem. **67**, 791 (1963).
- [6] Ч. Манн, К. Барнес. Электрохимические реакции в неводных системах. Химия, М. (1974). 479 с.
- [7] П.П. Левин, В.А. Кузьмин. Успехи химии **56**, 4, 527 (1987).
- [8] С.А. Чесноков, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, М.П. Шульгина. Докл. РАН **385**, 6, 780 (2002).
- [9] А.П. Сухоруков. Соросовский образовательный журнал **5**, 85 (1996).
- [10] В.С. Бутылкин, А.Е. Каплан, Ю.Г. Хронополо, Е.И. Якубович. Резонансные взаимодействия света с веществом. Наука, М. (1977).
- [11] Nonlinear Optical properties of organic molecules and crystals / Ed. D.S. Chemla, J. Zyss. Academic Press, N. Y. (1987).