

УДК 535.012,530.182,53.05

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРЕТА НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ХРОМОФОРАМИ

© 2019 г. А. Г. Шмелев¹, *, А. В. Леонтьев¹, Д. К. Жарков¹, В. Г. Никифоров¹, Г. М. Фазлеева², Л. Н. Исламова², А. А. Калинин², Т. А. Вахонина², А. Ш. Мухтаров², М. Ю. Балакина², В. С. Лобков¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: sgartjom@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Реализована генерация второй гармоники на длине волны 514 нм в композиционных полимерных пленках с D-π-A (push-pull) хромофорами, обладающими оптической квадратичной нелинейностью, с помощью усиленных фемтосекундных импульсов на длине волны 1024 нм. Показана фотостойкость пленки к действию лазерных импульсов с пиковой интенсивностью до 11.6 ГВт · см⁻². При этом эффективная генерация второй гармоники наблюдается в широком диапазоне углов падения луча накачки на образец (20°–80°) с максимумом в области 60°.

DOI: 10.1134/S0367676519120275

ВВЕДЕНИЕ

Органические полимерные электрооптические материалы с нелинейными оптическими (НЛО) свойствами перспективны для применения в оптоэлектронике, например, в устройствах оптических переключателей, оптических сенсоров или в высокоскоростных широкополосных информационных технологиях [1, 2]. Эти материалы имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными неорганическими кристаллами (например, LiNbO₃ или GaAs), квадратичная оптическая нелинейность которых, как правило, ограничена величиной 30 пм · В⁻¹ [3]. Органические электро-оптические материалы отличаются сверхбыстрым откликом, высокой НЛО-активностью и простотой в обращении [4, 5]. В принципе возможно создать органические материалы с квадратичной нелинейностью более 300 пм · В⁻¹ путем оптимизации структуры хромофора и организации супрамолекулярных систем [6]. Высокие НЛО-свойства достигаются благодаря внедрению в полимерную матрицу органических хромофоров с большой поляризуемостью, дизайн которых предполагает наличие донора и акцептора, соединенных сопряженной π-системой [7, 8]. Та-

ким образом, актуальным является поиск новых НЛО-хромофоров с высокой гиперполяризуемостью, фото- и термостабильностью, что включает в себя задачи оптимизации сопряженной π-системы – моста между донором и акцептором, подбора эффективных донорных и акцепторных фрагментов, а также присоединения дополнительных групп для уменьшения диполь-дипольного взаимодействия между полярными хромофорами, которое препятствует созданию молекулярной анизотропии в электрооптических материалах [9–11].

Для создания полимерного НЛО-материала хромофоры либо вводятся в полимерную матрицу как молекулы-гости, либо ковалентно присоединяются к основной или боковой цепи полимера. Для проявления материалом квадратичной НЛО-активности хромофоры должны быть нецентросимметрично организованы в материале, что достигается их ориентацией в электрическом поле, приложенном к материалу, нагретому до температуры, близкой температуре стеклования; эта процедура носит название полинга (или электретирирования). Условия полинга существенно влияют на НЛО-характеристики материала [12].

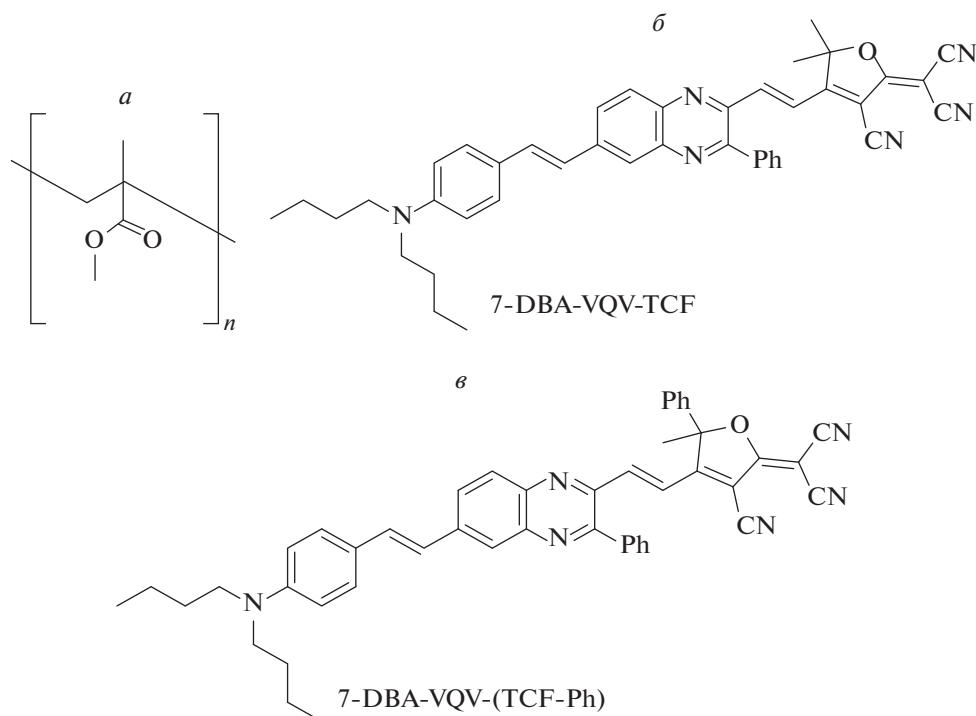


Рис. 1. Компоненты исследованных композиционных материалов: звено PMMA (*a*), хромофоры-гости: 7-DBA-VQV-TCF (*b*) и 7-DBA-VQV-(TCF-Ph) (*c*).

Путь создания эффективных хромофоров состоит в поиске оптимальных структурных элементов – концевых групп и π -электронных мостиков, а также так называемых изолирующих групп [11, 13–15], препятствующих агрегации хромофоров при их большой концентрации в полимерной матрице. Несмотря на значительные успехи, систематическое исследование свойств новых D- π -A (push-pull) хромофоров сохраняет свою актуальность, поскольку наряду с высокой НЛО-активностью хромофоры должны характеризоваться долговременной стабильностью квадратичного НЛО-отклика, высокой термической и фотохимической стабильностью.

В настоящей работе проведены исследования по генерации второй гармоники (ГВГ) в полимерных композиционных материалах на основе полиметакрилата (PMMA), в которых в качестве гостей использованы оригинальные хромофоры с трицианофуранильными акцепторными и дибутиланилиновым донорным фрагментами, соединенными дивинилхиноксалиновым π -электронным мостиком [16, 17]. Хромофоры такого типа характеризуются высоким значением гиперполяризуемости [18–21]. В этой работе были исследованы материалы PMMA/7-DBA-VQV-TCF с содержанием хромофорных групп 20 мас. % и PMMA/7-DBA-VQV-(TCF-Ph) с содержанием хромофорных групп 15, 20 и 25 мас. %.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Полимерные пленки композитных материалов (рис. 1), предназначенные для исследования НЛО-свойств, были отлиты на стеклянных подложках (покровные стекла толщиной 100 мкм) из 7% раствора полимера в циклогексаноне методом наливки при вращении (spin-coating, скорость 5000 об./мин. в течение 60–90 с). После наливки образцы выдерживались в вакуумном сушильном шкафу для удаления остатков растворителя при комнатной температуре в течение 10–16 ч.

Процедура полинга полученных полимерных пленок проводилась в поле коронного разряда при температуре, близкой к температуре стеклования полимера ($T_g \approx 109^\circ\text{C}$) с помощью коронного триода – установки, созданной в Лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН. Время полинга составило 20 мин., охлаждение образца происходило в постоянном электрическом поле. Напряжение поля коронного разряда составляло 7 кВ (положительная корона), расстояние от вольфрамового игольчатого электрода до поверхности пленки 1 см.

Для изучения НЛО-свойств образцов была собрана следующая установка (рис. 2). Усиленное излучение фемтосекундного лазера (производство Авеста-Проект, Троицк, Россия) с несущей длиной волны 1028 нм, частотой следования импульсов 3 кГц и длительностью 200 фс (энергия

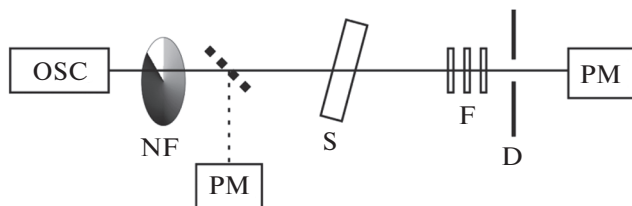


Рис. 2. Установка для измерения зависимости интенсивности ГВГ на длине волны 514 нм от интенсивности и угла падения накачки (1024 нм). OSC – фемтосекундный лазер, NF – нейтральный фильтр, PM – измеритель мощности, S – образец (закреплен на гониометре), F – интерференционный и абсорбционные фильтры для подавления излучения накачки, D – диафрагма.

импульса 164 мкДж, средняя мощность 492 мВт) проходило через диск нейтрального фильтра. Текущее значение средней мощности фиксировалось с помощью измерителя с фотодиодным детектором. Луч на измеритель мощности отклонялся с помощью откидного зеркала. Диаметр луча при этом составлял 3 мм; максимальная пиковая плотность потока мощности импульса не превышала $11.6 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$. После нейтрального фильтра излучение накачки попадало на образец, который устанавливался на гониометре с возможностью измерения угла падения от 0° до 90° . После образца помещались интерференционный светофильтр для отсеивания накачки и два абсорбционных светофильтра для подавления бликов и боковых засветок на всех длинах волн, кроме зеленого. Длина волны зеленого излучения, проходящего через фильтры, составляла 514 нм. Для дополнительно-

го отсеивания боковых засветок перед измерителем мощности с фотодиодным приемником размещалась диафрагма. Эти меры позволили добиться уровня шума $\sim 0.1 \text{ нВт}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что при взаимодействии интенсивного излучения с веществом начинают проявляться различные НЛО-процессы [22–24]. В фокусе данной работы находился процесс ГВГ, обусловленный значительной квадратичной оптической нелинейностью ориентированных хромофоров D- π -A в пленках. Для этого были проведены измерения зависимости мощности излучения на длине волны 514 нм от мощности фемтосекундной накачки с несущей длиной волны 1028 нм. Квадратичная зависимость регистрируемого сигнала от мощности накачки на рис. 3 ясно указывает на двухфотонный процесс – ГВГ в пленках на длине волны 514 нм. Эксперименты показали значительную фотостойкость пленки, поскольку надежная ГВГ происходила при интенсивностях накачки до $11.6 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$ без признаков фотодegradации образцов.

Измерения зависимости мощности ГВГ от угла падения накачки представлены на рис. 4. Видно, что ГВГ наблюдается в широком диапазоне значений угла падения луча накачки на образец (20° – 80°). Наибольшая эффективность ГВГ для всех образцов происходит в области 60° . Наличие характерных узких пиков около 75° мы связываем с процессами полного внутреннего отражения в пленках. Следует заметить, что для количественных оценок наблюдаемых эффектов требуются дополнительные исследования, в частности, сравни-

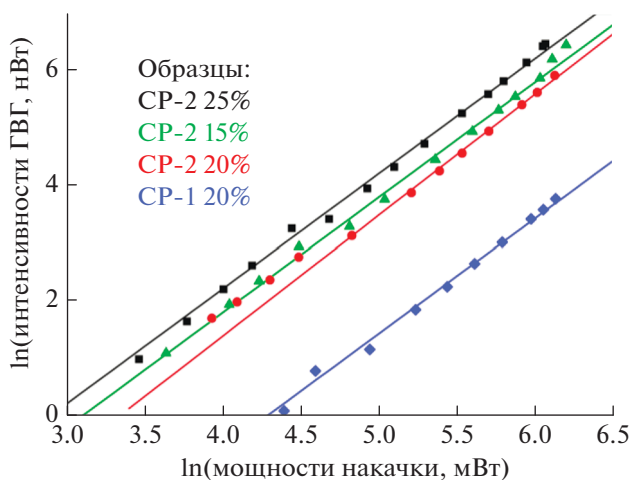


Рис. 3. Зависимость интенсивности ГВГ от мощности накачки. CP-1 – хромофор-гость 7-DBA-VQV-TCF, CP-2 – хромофор-гость 7-DBA-VQV-(TCF-Ph). Процентами показано содержание хромофоров в матрице в мас. %. Тангенс угла наклона сплошных прямых на графике равен 2 ± 0.1 .

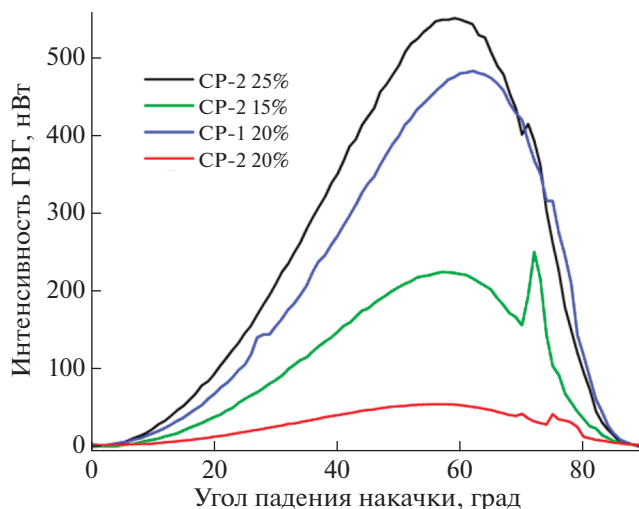


Рис. 4. Зависимость интенсивности ГВГ от угла падения излучения накачки. CP-1 – хромофор-гость 7-DBA-VQV-TCF, CP-2 – хромофор-гость 7-DBA-VQV-(TCF-Ph). Процентами показано содержание хромофоров в матрице в мас. %.

тельный анализ НЛО-свойств пленок с эталонным образцом – кристаллическим кварцем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Усиленные фемтосекундные импульсы были использованы для исследования НЛО-свойств полимерных композитных материалов на основе ПММА, в которых в качестве гостей использованы хромофоры с трицианофуранильными акцепторными и дибутиланилиновым донорным фрагментами, соединенными дивинилхиноксалиновым π -электронным мостиком. Показано, что квадратичная оптическая нелинейность вместе с оптической анизотропией пленок обеспечивают эффективную ГВГ в широком диапазоне углов падения луча накачки (20° – 80°), при этом пленки оказываются фотостойкими для пиковой интенсивности лазерного излучения до $11.6 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Несмотря на то, что количественные оценки нелинейных свойств пленок требуют дальнейших исследований, представленные выше экспериментальные результаты позволяют рассматривать синтезированные пленки в качестве перспективных нелинейных оптических материалов современной молекулярной фотоники.

Исследования зависимости интенсивности ГВГ от мощности накачки выполнены при финансовой поддержке Правительства РФ по постановлению 220, договор №. 14.W03.31.0028 с ведущей организацией КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. // Chem. Rev. 2009. V. 110. № 1. P. 25.
2. Bures F. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 58826.
3. Ahlheim M., Barzoukas M., Bedworth P.V. et al. // Science. 1996. V. 271. № 5247. P. 335.
4. Liu F., Wang H., Yang Y. et al. // Dyes Pigm. 2015. V. 114. P. 196.
5. Lee M., Katz H.E., Erben C. et al. // Science. 2002. V. 298. P. 1401.
6. Kim T.D., Luo J., Ka J.W. et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 22. P. 3038.
7. Dalton L.R., Günter P., Jazbinsek M. et al. Organic electro-optics and photonics: molecules, polymers, and crystals. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. 293 p.
8. Seferoglu Z. // Org. Prep. Proced. Int. 2017. V. 49. P. 293.
9. Raposo M.M.M., Fonseca A.M.C., Castro M.C.R. et al. // Dyes Pigm. 2011. V. 91. № 1. P. 62.
10. Hu C., Liu F., Zhang H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 44. P. 11595.
11. Yang Y., Liu J., Xiao H. et al. // Dyes Pigm. 2017. V. 139. P. 239.
12. Burland D.M., Miller R.D., Wals C.A. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 31.
13. Шарипова С.М., Калинин А.А. // Хим. гетероцикл. соед. 2017. Т. 53. С. 36; Sharipova S.M., Kalinin A.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. P. 36.
14. Yang Y., Chen Z., Liu J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 11502.
15. Piao X., Zhang X., Inoue S. et al. // Org. Electron. 2011. V. 12. P. 1093.
16. Kalinin A.A., Sharipova S.M., Burganov T.I. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 370. P. 58.
17. Шарипова С.М., Гильмутдинова А.А., Криволапов Д.Б. и др. // Хим. гетероцикл. соед. 2017. Т. 53. С. 504; Sharipova S.M., Gilmudinova A.A., Krivolapov D.B. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. P. 504.
18. Levitskaya A.I., Kalinin A.A., Fominykh O.D., Balakina M.Yu. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 681. P. 16.
19. Levitskaya A.I., Kalinin A.A., Fominykh O.D., Balakina M.Yu. // Comput. Theor. Chem. 2015. V. 1074. P. 91.
20. Kalinin A.A., Sharipova S.M., Burganov T.I. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 156. P. 175.
21. Fominykh O.D., Kalinin A.A., Sharipova S.M. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 158. P. 131.
22. Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // Laser Phys. 2010. V. 20. № 12. P. 2015.
23. Shmelev A.G., Leontyev A.V., Nikiforov V.G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 613. № 1. Art. № 012014.
24. Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Шмелев А.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 10. С. 757; Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Shmelev A.G. et al. // JETP Lett. 2008. V. 86. № 10. P. 666.