

УДК 535.012:530.182:53.05

## ОБРАТИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРЕТА НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. А. Г. Шмелев<sup>1, \*</sup>, Е. О. Митюшкин<sup>1, 2</sup>, А. И. Гайсин<sup>3</sup>, Т. А. Вахонина<sup>3</sup>, А. Ш. Мухтаров<sup>3</sup>,  
А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, Д. К. Жарков<sup>1</sup>, В. Г. Никифоров<sup>1</sup>, М. Ю. Балакина<sup>3</sup>, В. С. Лобков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский 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

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

<sup>3</sup>Институт 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 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Обнаружено обратимое изменение квадратичной оптической нелинейности метакрилового полимера с би-хромофорными фрагментами в боковой цепи. Показано, что длительное нерезонансное облучение фемтосекундными импульсами приводит к спаду интенсивности генерируемой второй гармоники с временами спада в диапазоне единиц–десятков минут. После прекращения облучения оптические свойства образцов возвращаются к исходным значениям в течение нескольких минут.

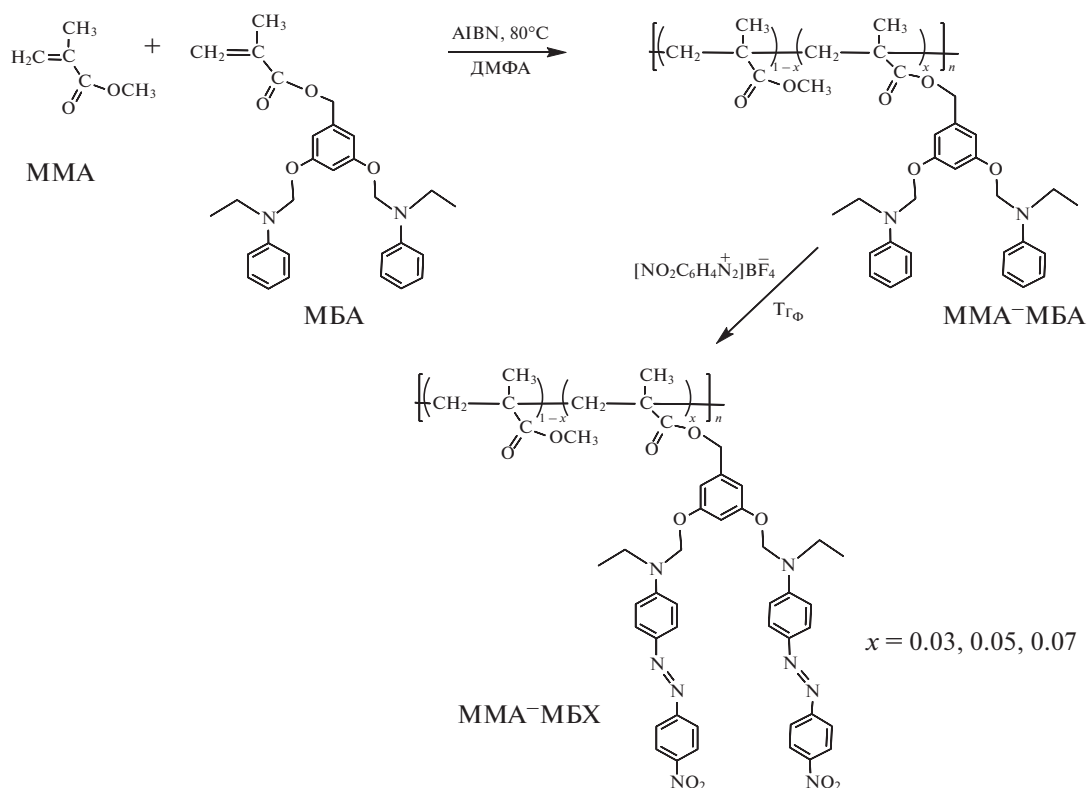
DOI: 10.31857/S0367676521120322

### ВВЕДЕНИЕ

Органические полимерные электрооптические материалы с нелинейными оптическими свойствами являются перспективными для оптоэлектроники, например, для создания оптических переключателей, оптических сенсоров или для высокоскоростной передачи информации [1]. Их квадратичная оптическая нелинейность существенно выше 30 пм/В – характерной величины для традиционных неорганических материалов (таких как кристаллы LiNbO<sub>3</sub> или GaAs) [2]. Сверхбыстрый отклик, простота в обращении и высокая оптическая активность также являются преимуществами органических электрооптических материалов [3, 4]. Важно отметить, что для органических материалов потенциально существует возможность достичь показателя нелинейности более 300 пм/В путем оптимизации структуры хромофора и супрамолекулярных систем [5]. Одним из наиболее перспективных способов реализации таких систем являются полимерные материалы, где полимерная матрица, приобретает нелино-оптические свойства благодаря внедрению органических хромофоров с

большим дипольным моментом, в структуре которых присутствует донор и акцептор, соединенные сопряженной π-системой [6, 7]. При этом для практических приложений важными характеристиками оказываются высокая гиперполяризуемость и термостабильность [8, 9].

С этой целью нами создан полимерный материал на основе метакрилового сополимера с би-хромофорными фрагментами в боковых цепях. Для генерации второй гармоники крайне желательно, чтобы хромофоры с квадратичной нелинейностью не были центросимметрично организованы в пленке. Для этого используют процедуру электретирования (полинга): нагревают материал до температуры, близкой к температуре стеклования, подвергают воздействию коронного разряда и охлаждают материал при действии электрического поля. Нелинейные характеристики пленки после электретирования исследовались с помощью регистрации второй гармоники при облучении мощным фемтосекундным излучением. Нами обнаружены необычные эффекты затухания регистрируемого нелинейного отклика при продолжительном ла-



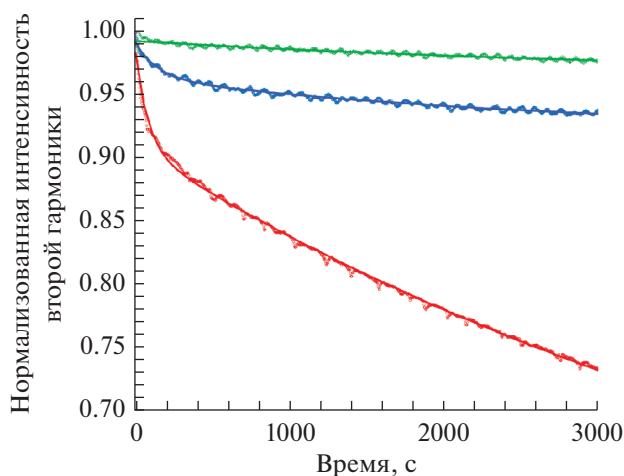
**Рис. 1.** Схема синтеза метакрилового полимера с бихромоформными фрагментами в боковой цепи. Концентрация хромофоров в сополимере 15.2 мас. %.

зерном облучении и последующее его восстановление при снижении мощности лазерной накачки образца. Мы полагаем, что обнаруженные эффекты, возможно, связаны с конформационными переходами и изменением ориентации хромофоров в мощном электрическом поле фемтосекундных импульсов и возвращением в исходное состояние при снижении мощности накачки.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Хромофор-содержащие сополимеры получены в лаборатории Функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН по двух-стадийной методике [10, 11] (см. схему на рис. 1). На первой стадии методом радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) и 3,5-бис[2-(N-этиланилино)этокси]бензилметакрилата (МБА) в растворе диметилформамида (DMF) получали сополимеры ММА-МБА с различным содержанием МБА. На второй стадии в ходе реакции азосочетания были получены метакриловые сополимеры ММА-МБХ с различным содержанием би-хромофорных фраг-

ментов в боковой цепи [12]. Для исследования квадратичных нелинейно-оптических (НЛО) свойств был выбран сополимер ММА-МБХ, содержащий 3 мол. % звеньев МБХ, ММА-МБХ(3), (весовое содержание хромофорных фрагментов в материале – 15 мас. %). На основе этого полимера методом наливки при вращении (spin-coating, скорость 5000 об./мин в течение 60–90 с) были изготовлены полимерные пленки. Толщина отлитых пленок была измерена методом АСМ, и составила 340 нм. Полученные пленки были переведены в электретенное состояние в поле коронного разряда (положительная корона). Процедура электретенрования заключалась в нагреве пленки выше  $T_c$  (до 135°C) после чего включали постоянное электрическое поле, образец выдерживали в этих условиях 40 мин, затем пленку охлаждали до комнатной температуры, чтобы “заморозить” полученную ориентацию хромофоров, после охлаждения пленки поле выключали. Качество ориентирования контролировали методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивностей поглощения пленки до и после полинга ( $\eta = 1 - A/A_0$  – параметр порядка).

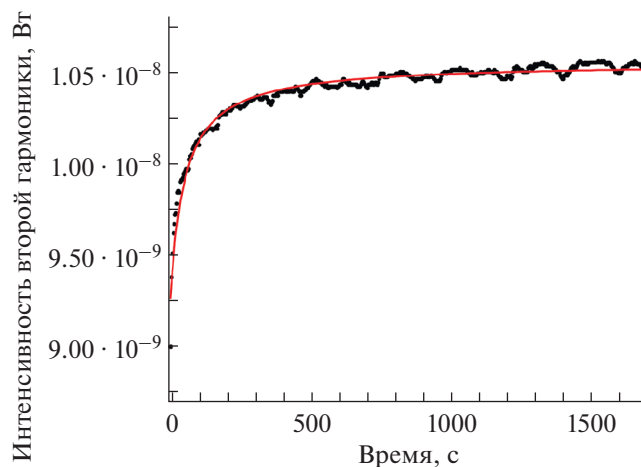


**Рис. 2.** Зависимость интенсивности второй гармоники от длительности лазерного облучения. Нижняя кривая (красная) подгонка двухэкспоненциальным спадом (80 и 5200 с), кружки – экспериментальные данные при максимальной накачке. Средняя кривая (синяя) двухэкспоненциальный спад (130 и 2500 с), квадраты – экспериментальные данные при накачке прореженными импульсами. Верхняя кривая (зеленая) подгонка одной экспонентой (3700 с), ромбы – экспериментальные данные, при накачке прореженным импульсам накачки с дополнительным облучением лазерного диода 810 нм.

Для изучения НЛО-свойств образцов на оборудовании Центра коллективного пользования “Коллективный спектро-аналитический Центр изучения строения, состава и свойств веществ и материалов” (ЦКП-САЦ) ФИЦ КазНЦ РАН была собрана установка, подробно описанная в [13]. В этой установке для генерации второй гармоники на длине волны 514 нм использовалось усиленное излучение фемтосекундного лазера с длиной волны несущей 1026 нм, частотой следования импульсов 3 кГц и длительностью 200 фс (энергия импульса 164 мкДж, средняя мощность 492 мВт). В данной работе излучение лазера ослаблялось примерно в 4 раза с помощью нейтрального фильтра (до средней мощности 105 мВт), либо с помощью уменьшения частоты следования импульсов в 5 раз (до средней мощности 98 мВт). В дополнительном эксперименте при облучении прореженными лазерными импульсами образец подсвечивался лазерным диодом с длиной волны излучения 810 нм (номинально) и мощностью 350 мВт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости нормированных интенсивностей второй гармоники от дли-



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности второй гармоники от длительности лазерного облучения при ослаблении накачки в четыре раза с помощью нейтрального светофильтра.

тельности облучения фемтосекундными импульсами. Обнаруженный эффект состоит в том, что при лазерном облучении сначала наблюдается спад сигнала, который имеет двухэкспоненциальный характер. После прекращения облучения образца, сигнал восстанавливается до исходного значения в течение нескольких минут. При этом разные режимы лазерной накачки существенно влияют на параметры спада сигнала. При максимальной мощности накачки спад интенсивности генерации второй гармоники характеризуется временами 80 и 5200 с (нижняя кривая на рис. 2). Прореживание импульсов уменьшает среднюю мощность примерно в 5 раз, при этом импульсы остаются с прежней пиковой интенсивностью. В результате спад сигнала имеет времена затухания 130 и 2500 с (средняя кривая на рис. 2). В третьем эксперименте к фемтосекундной накачке добавили излучение лазерного диода 810 нм так, что средняя мощность суммарного падающего на образец излучения была равна средней мощности не прореженных лазерных импульсов в первом эксперименте. Из рис. 2 видно, что в этом случае не происходит повторения результатов первого эксперимента, спад сигнала хорошо описывается одной экспонентой с характеристическим временем 3700 с.

Поскольку длина волны лазерной накачки находится вдали от области поглощения пленки, можно предположить, что изменение сигнала связано с изменением тензора поляризуемости среды под действием электрического поля

мощного лазерного импульса за счет индуцированных вращений и колебаний молекул [14, 15]. Известно [16, 17], что азохромофоры подобного типа демонстрируют конформационный переход, сопровождающийся изменением тензора поляризуемости. Естественно предположить, что индуцированные конформационные переходы в молекуле также могут быть причиной наблюдаемого эффекта. Чтобы убедиться в том, что изменения в структуре образца обратимы и связаны с пиковой интенсивностью лазерного излучения, накачка была ослаблена нейтральным фильтром до средней мощности около 100 мВт, столько же, сколько и при прореживании импульсов накачки во втором эксперименте. График на рис. 3 показывает восстановление сигнала сразу после установки фильтра в луч накачки. Для установления детальных механизмов изменения НЛО-свойств пленки требуется дальнейшие исследования, например влияния температуры на параметры затухания и восстановления сигнала, особенно вблизи температуры стеклования [18].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс генерации второй гармоники под действием мощной накачки фемтосекундными импульсами в образцах метакриловых полимеров с би-хромофорными фрагментами в боковой цепи, нанесенными на стеклянную подложку с последующим электроированием. Обнаружен спад интенсивности второй гармоники при длительном воздействии накачки. Спад интенсивности сигнала имеет двухэкспоненциальный характер с временами затухания, отличающимися на два порядка. Обнаружено, что профиль спада главным образом зависит от пиковой интенсивности импульса накачки, а не от средней мощности накачки, что подтверждает эксперимент с уменьшением средней мощности с помощью уменьшения частоты следования импульсов и уменьшения интенсивности импульсов с помощью нейтрального светофильтра. Мы полагаем, что возможны два механизма обнаруженного эффекта: ориентирование хромофоров в пленке за счет наведенных молекулярных колебаний и вращений и конформационный переход в структуре хромофоров. Для определения особенностей механизмов требуются дополнительные исследования.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 19-02-00569а, № 19-03-00635, № 20-52-04018-Бел\_мол\_а и № 20-02-00545а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. // Chem. Rev. 2009. V. 110. No. 1. P. 25.
2. Ahlheim M., Barzoukas M., Bedworth P.V. et al. // Science. 1996. V. 271. No. 5247. P. 335.
3. Liu F., Wang H., Yang Y. et al. // Dyes. Pigm. 2015. V. 114. P. 196.
4. Lee M., Katz H.E., Erben C. et al. // Science. 2002. V. 298. P. 1401.
5. Kim T.D., Luo J., Ka J.W. et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. No. 22. P. 3038.
6. Dalton L.R., Günter P., Jazbinsek M. et al. Organic electro-optics and photonics: molecules, polymers, and crystals. Cambridge. Cambridge Univ. Press, 2015, 293 p.
7. Kalinin A.A., Islamova L.N., Fazleeva G.M. et al. // Dyes. Pigm. 2021. V. 184. Art. No. 108801.
8. Hu C., Liu F., Zhang H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. No. 44. P. 11595.
9. Yang Y., Liu J., Xiao H. et al. // Dyes Pigm. 2017. V. 139. P. 239.
10. Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Smirnov N.N. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 138.
11. Vakhonina T.A., Balakina M.Yu., Nazmieva G.N. et al. // Eur. Polym. J. 2014. V. 50. P. 158.
12. Гайсин А.И., Вахонина Т.А., Мухтаров А.Ш. и др. // Изв. РАН сер. хим. 2021. № 9. С. 1757.
13. Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1640; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1480.
14. Nikiforov V.G., Shmelev A.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S. // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 592. P. 196.
15. Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. Art. No. 209.
16. Hänsel M., Barta C., Rietze C. et al // J. Phys. Chem. 2018. V. 122. No. 44. Art. No. 25555.
17. Schulze M., Utecht M., Moldt T. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. Art. No. 18079.
18. Жарков Д.К., Никифоров В.Г., Шмелев А.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1630; Zharkov D.K., Nikiforov V.G., Shmelev A.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1470.

## Reversible nonlinear optical response changes of poled methacrylic co-polymer films

**A. G. Shmelev<sup>a, \*</sup>, E. O. Mityshkin<sup>a, b</sup>, A. I. Gaisin<sup>c</sup>, T. A. Vakhonina<sup>c</sup>, A. Sh. Mukhtarov<sup>c</sup>,  
A. V. Leontyev<sup>a</sup>, D. K. Zharkov<sup>a</sup>, V. G. Nikiforov<sup>a</sup>, M. Yu. Balakina<sup>c</sup>, V. S. Lobkov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

<sup>b</sup> *Kazan Federal University, Kazan, Russia*

<sup>c</sup> *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

\**e-mail: sgarfjom@gmail.com*

A reversible change in the quadratic optical nonlinearity of a methacrylic polymer with bi-chromophore fragments in the side chain was found. Long-term nonresonant femtosecond pulses irradiation leads to the intensity of the generated second harmonic decreasing with decay times in the range of units to tens of minutes. After the termination of irradiation, the optical properties of the samples return to their original values within a few minutes.