

УДК 535.4:541.14

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ РУТЕНИЯ

© 2022 г. К. А. Верховская<sup>1,\*</sup>, Т. В. Кривенко<sup>2</sup>, В. В. Савельев<sup>2</sup>, А. П. Кройтор<sup>2</sup>, А. Г. Мартынов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*E-mail: vkira123@gmail.com

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 25.11.2021 г.

Исследованы нелинейно-оптические свойства тонкопленочных материалов на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом, допированного окта-бутоксифталоцианинатами рутения — полярным мономерным комплексом  $[(\text{BuO})_8\text{PcRu}](\text{CO})$  (**1**) или неполярным  $\mu$ -карбино-димером  $(\mu\text{-C})[(\text{BuO})_8\text{PcRu}]_2$  (**2**). Установлено, что поляризация сополимера, допированного мономерным комплексом **1**, приводит к появлению у него способности к оптическому ограничению — увеличению оптической плотности образца при повышении интенсивности лазерного излучения, что может быть вызвано упорядочением в кристаллических областях диполей, изначально находящихся в хаотичном состоянии. Допирование сополимера комплексом **2** не приводит к появлению у композита нелинейно-оптических свойств.

DOI: 10.31857/S0023476122030237

### ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины наряду с другими родственными макрогетероциклическими соединениями привлекают к себе значительный интерес с точки зрения исследования их нелинейно-оптических свойств [1–3]. Данные свойства обусловлены обширной поляризуемой системой ароматического сопряжения, благодаря которой фталоцианины могут обеспечивать сильные нелинейности с быстрым откликом. Кроме того, привлекательность фталоцианинов и их производных обусловлена высокой химической стабильностью и устойчивостью к различным экстремальным термическим и фотофизическим воздействиям, а также возможностью их интеграции в оптические элементы и композитные материалы [4].

Ранее с целью получения нелинейно-оптических материалов, проявляющих изменение оптической плотности при изменении интенсивности лазерного луча или фоторефрактивный эффект, были исследованы свойства тонкопленочных композитов на основе ароматического полиимида или поливинилкарбазола, допированных краун-замещенными фталоцианинатами рутения, содержащими в качестве аксиальных лигандов молекулы диазабицикло[2.2.2]октана или пиразина [5–9]. Было показано, что агрегация молекул данных комплексов с образованием нано-

структурированных супрамолекулярных ансамблей приводит к появлению у исследованных композитов нелинейно-оптических свойств.

В настоящей работе рассмотрены нелинейные оптические свойства третьего порядка пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ)  $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n\text{-}(\text{CHF-CF}_2)_m$  с соотношением  $n : m = 70 : 30$  [10–12], допированных комплексами рутения — мономерным полярным октабутоксифталоцианинатом рутения(II), содержащим молекулу CO в качестве аксиального лиганда  $[(\text{BuO})_8\text{PcRu}](\text{CO})$  (**1**), или димерным неполярным  $\mu$ -карбино-бис(октабутоксифталоцианинатом) дирутения(IV)  $(\mu\text{-C})[(\text{BuO})_8\text{PcRu}]_2$  (**2**) (рис. 1). Сополимер состоит из кристаллических ламелл, перемешанных с областями аморфной фазы. В пленках с соотношением  $n : m = 70 : 30$  степень кристалличности составляет 75% [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы рутения **1** и **2**, использованные в работе, получали по методикам [13, 14]. Применяли слои толщиной ~30 мкм, политые из раствора в ацетоне. Комплекс рутения вводили в количестве 2.5 мас. % в раствор полимера 70 : 30 в ацетоне и тетрагидрофуране. Раствор поливали на прозрачный лавсан, затем высушивали в атмо-

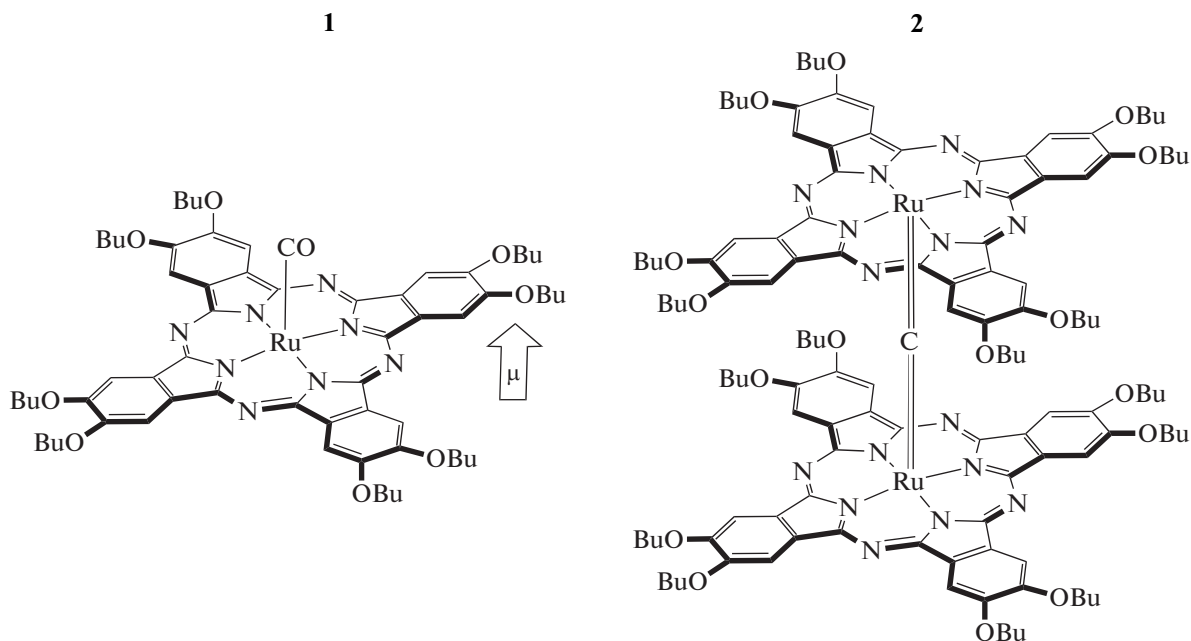


Рис. 1. Структура фталоцианинов рутения 1 и 2.

сфере растворителя, непосредственно перед экспериментом снимали лавсан и образец помещали в специальный держатель, установленный на перемещаемую платформу (в пределах  $\pm 15$  мм). Фильтры для ослабления подбирали таким образом, чтобы интенсивное лазерное излучение не приводило к разрушению образцов. Отсутствие такого разрушения регистрировали путем контроля интенсивности проходящего света – при разрушении образца интенсивность резко возрастала. Достоверность измерений определяли воспроизводимостью результатов на разных образцах. Толщина образцов составляла 30–35 мкм.

При измерении нелинейных оптических характеристик использовали метод  $z$ -сканирования. Установка для измерений представлена на рис. 2. В установке применялся непрерывный лазер (1) с длиной волны 532 нм (мощность ла-

зера 300 мВт, время воздействия 1 с). Ранее метод  $z$ -сканирования использовался для исследования пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ без допантов [11].

Луч с диаметром пучка 3 мм, фокусируемый линзой с фокусным расстоянием 10 см (2), пересекал фокальную область. Плотность энергии лазерного луча в фокусе на несколько порядков превышает плотность энергии без линзы и вызывает появление нелинейных оптических эффектов. Сначала проводили измерения для неполяризованного образца, затем образец поляризовали с помощью коронного разряда после нагрева. Расстояние от поляризующего электрода составляло 1 см, поляризующее напряжение – 7 кВ, время поляризации – 5 мин (поляризующее поле в пределах образца составляло 60 В/мм).

Как известно, коэффициент преломления определяется по формуле

$$n^2 = 1 + 4\pi P/E,$$

где поляризация  $P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$  ( $E$  – электрическое поле электромагнитной волны,  $\chi^{(1)}$  – линейная диэлектрическая восприимчивость образца,  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  – нелинейные восприимчивости второго и третьего порядков).

Отсюда

$$n = [1 + 4\pi(\chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2 + \dots)]^{0.5}. \quad (1)$$

Нелинейность второго порядка использованного полимера подробно изучена в [15].

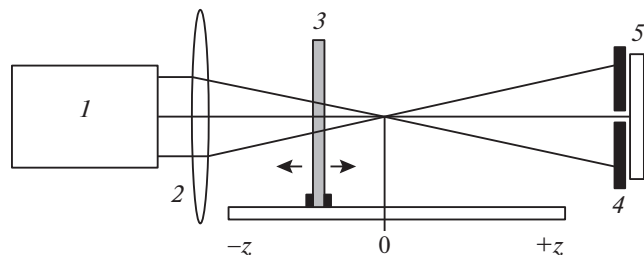


Рис. 2. Установка  $z$ -сканирования: 1 – лазер, излучающий длину волны 532 нм, 2 – фокусирующая линза, 3 – образец сополимера ВДФ/ТрФЭ, 4 – диафрагма с отверстием 0.1 см, 5 – фотодетектор.

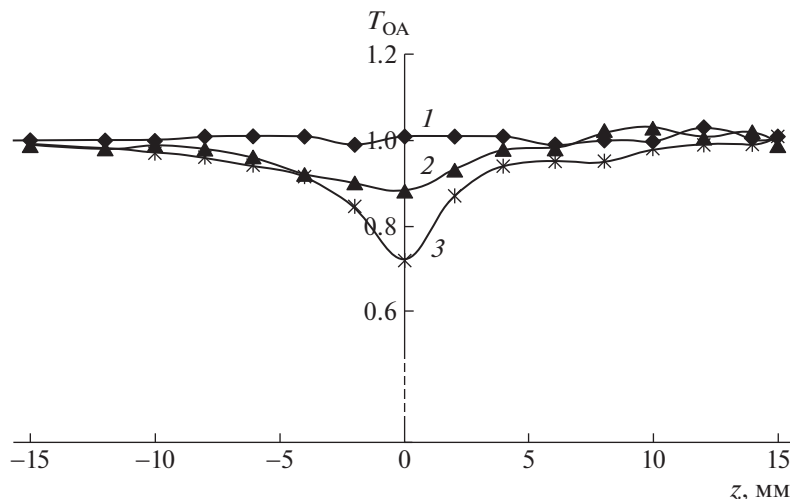


Рис. 3. Зависимости пропускания света в отсутствие диафрагмы  $T_{OA}$  от расстояния от фокуса ( $z = 0$ ) в образце ВДФ/ТрФЭ с соотношением 70 : 30, допированном комплексом рутения 1: 1 – образец не поляризован; 2 и 3 – образец поляризован коронным разрядом с ослаблением интенсивности луча в 25 и 7.5 раза соответственно.

При хаотическом распределении хромофоров за нелинейные свойства отвечает восприимчивость третьего порядка, равная:

$$\chi^{(3)} = N\gamma f^4 \langle \cos^4 \xi \rangle, \quad (2)$$

где  $N$  – концентрация хромофоров,  $f = (n_0^2 + 2)/3$  – корреляционный фактор Лоренца,  $n_0$  – линейный показатель преломления,  $\xi$  – угол между главной осью хромофора и направлением приложенного поля  $E$ ,  $\gamma$  – молекулярная поляризуемость третьего порядка. Среднее значение  $\langle \cos^4 \xi \rangle = 1/5$ .

Коэффициент нелинейности третьего порядка возрастает при высокой интенсивности света за счет преломления до значения:

$$n = n_0 + n_2 I_0. \quad (3)$$

В поливинилиденфториде коэффициент преломления равен  $n_0 = 1.5$  [16].

При приближении к фокусу с ростом  $I_0$  коэффициент оптического поглощения увеличивается от начального значения  $\alpha_0$  до

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I_0. \quad (4)$$

Согласно формулам (1) и (3) в ходе  $z$ -сканирования при приближении образца к фокусу с ростом падающей энергии (в области  $-z$ ) коэффициент преломления образца  $n$  растет, поэтому увеличивается диаметр луча в области диафрагмы, что приводит к уменьшению доли света, попадающего в отверстие диафрагмы (0.1 см). В постфокальной области (при положительных значениях  $z$ ) нелинейное преломление приводит к уменьшению диаметра луча на диафрагме (4 на

рис. 2) и, следовательно, к увеличению доли света, попадающего в отверстие диафрагмы. Поэтому фотодетектор (5 на рис. 2) регистрирует кривые  $z$ -сканирования  $T_{CA}$  с минимумом в предфокальной и максимумом в постфокальной областях. Для допированных пленок сополимера измерения проводили с открытой апертурой (т.е. в отсутствие диафрагмы).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены экспериментальные значения пропускания образцов  $T_{OA}$ , измеренные методом  $z$ -сканирования в отсутствие диафрагмы в образцах сополимера ВДФ/ТрФЭ с соотношением 70:30, содержащих комплекс рутения 1. Измерения проведены после 5 мин прогрева образца при  $120^\circ\text{C}$  для неполяризованного образца (кривая 1) и сразу после его поляризации (кривые 2 и 3). Для поляризованного образца в обоих случаях наблюдается снижение пропускания света в фокальной области.

Экспериментальные точки кривых 1–3 аппроксимированы теоретическими кривыми пропускания [17, 18]:

$$T_{OA} = \ln(1 + q_0/(1 + x^2))/(q_0/(1 + x^2)). \quad (5)$$

Здесь  $q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}$ ,  $I_0$  – интенсивность света в фокусе,  $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$ ,  $x = z/z_0$  – относительное расстояние от образца до фокуса,  $z_0 = n_0 \pi w_0^2 / \lambda$  – область Рэля. Как известно [17], область Рэля соответствует расстоянию от фокуса до положений, при которых радиус луча равен  $2^{0.5} w_0$ , где  $w_0$  – радиус луча в фокусе (waist radius). Оптиче-

ское поглощение при 532 нм равно  $\alpha_0 = 40 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда  $L_{\text{eff}} = 4.5 \text{ мкм}$ .

Наилучшей аппроксимацией экспериментальных точек являются приведенные на рис. 3 сплошные кривые с радиусом в фокусе  $w_0 = 35 \text{ мкм}$  и интенсивностью света в фокусе  $I_0 = W/(3.14 \times 0.00035^2) = 4.06 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ , где  $W$  – мощность света.

Из рис. 3 видно, что после поляризации образец 70 : 30 пропускает в фокусе значительно меньше света. После поляризации пропускание в фокусе соответствует  $q_0 = 0.7$  или  $\beta = 1.82 \times 10^{-6}$ . Соответствующая мнимая часть диэлектрической восприимчивости составляет  $\text{Im}(\chi^{(3)}) = (\beta\lambda/4\pi)(n_0^2/0.0394) = 9 \times 10^{-10} \text{ esu}$  (электростатических единиц CGSE).

Показанное на рис. 3 снижение пропускания после поляризации может быть вызвано упорядочением в кристаллических областях диполей, изначально находящихся в хаотичном состоянии, и соответствующим увеличением оптической плотности образца. Допирование полимера неполярным комплексом **2** не приводило к увеличению коэффициента преломления и оптической плотности вне зависимости от поляризации образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При поляризации образца ВДФ/ТрФЭ вследствие нарушения хаотичности и частичной упорядоченности диполей происходит одновременное увеличение коэффициента преломления и оптической плотности (формулы (1)–(4)). В случае использования симметричного димерного комплекса рутения **2** величина  $\chi^{(3)}$  не определяется, по-видимому, вследствие отсутствия диполей в данном комплексе. При этом сохраняется хаотичность диполей полимера после приложенного электрического поля.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dini D., Calvete M.J.F., Hanack M.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 22. P. 13043. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00033>
2. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al.* // Macromolecules. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
3. *Martynov A.G., Safonova E.A., Tsvadze A.Y. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 325. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.004>
4. *Oluwole D.O., Yagodin A.V., Mkhize N.C. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 12. P. 2820. <https://doi.org/10.1002/chem.201604401>
5. *Grishina A.D., Gorbunova Y.G., Zolotarevsky V.I. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. № 01. P. 92. <https://doi.org/10.1142/S1088424609000231>
6. *Gorbunova Y.G., Grishina A.D., Martynov A.G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 6692. <https://doi.org/10.1039/C5TC00965K>
7. *Vannikov A.V., Grishina A.D., Gorbunova Y.G. et al.* // Org. Photonics Photovoltaics. 2015. V. 3. № 1. P. 132. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/oph-2015-0008/html>
8. *Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г., Кривенко Т.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. V. 50. № 4. P. 381. <https://doi.org/10.7868/S0044185614040056>
9. *Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г., Переширко Л.Я. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. V. 45. № 5. P. 483.
10. *Furukawa T.* // Phase Transitions. 1989. V. 18. № 3–4. P. 143. <https://doi.org/10.1080/01411598908206863>
11. *Верховская К.А., Гришина А.Д., Кривенко Т.В. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2017. № 4. P. 648. <https://doi.org/10.7868/S0030403417030229>
12. *Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д. и др.* // ФТТ. 2009. Т. 21. № 10. С. 2055.
13. *Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 45. P. 15651. <https://doi.org/10.1039/C7DT03703A>
14. *Kroitor A.P., Martynov A.G., Gorbunova Y.G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 14. P. 1923. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900029>
15. *Верховская К.А., Гришина А.Д., Кузнецова Н.И. и др.* // Кристаллография 2002. V. 47. P. 367.
16. *Вайтенков А.И., Коваленко О.Е.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 12. С. 101.
17. *Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H. et al.* // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26. № 4. P. 760. <https://doi.org/10.1109/3.53394>
18. *Sutherland R.L.* // Handbook of Nonlinear Optics. New York: Marcel Dekker, 2003. 976 p.