

УДК 538.958

© 1992

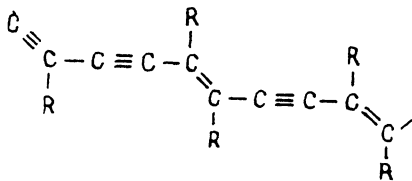
## ЭВОЛЮЦИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ С ИЗМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ АЗОСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ: — ПУТЬ К ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

*Н. В. Агринская, Е. Г. Гук, Л. А. Ремизова*

Синтезированы 4 симметричных производных диацетилена: (1.6-пиперидин, 1.6-диморфолин, 1.6-ди-метилфениламин, 1.6-бисдифениламин) 2.4-гексадина. Исследованы полимеризуемость и нелинейная оптическая восприимчивость 3-го порядка ( $\chi^{(3)}$ ) полимеризованных образцов как функция донорно-акцепторных свойств боковых групп. Показано, что степень полимеризуемости и величина  $\chi^{(3)}$  (на длине волны 0.57 мкм) возрастают при переходе от заместителя донорного типа к заместителю акцепторного типа. Величины  $\chi^{(3)}$  оказываются достаточно большими  $\sim 10^{-10}$  ед. СГСЭ, время релаксации нелинейного оптического отклика оценено  $\sim 10^{-12}$  с. Обсуждается возможность использования данных материалов в нелинейных оптических устройствах.

Органические материалы, в частности сопряженные полимеры с делокализованными вдоль полимерной цепи  $\pi$ -электронами, привлекают пристальное внимание исследователей в связи с обнаруженной в них большой величиной нелинейной оптической восприимчивости 3-го порядка  $\chi^{(3)}$  [1,2]. Они имеют преимущества по сравнению с полупроводниковыми квантовыми структурами, связанные с очень малыми временами нелинейного оптического отклика  $10^{-13}$  с и малыми потерями на поглощение. Эти качества, а также хорошая пластичность полимерных материалов делают их перспективными для использования в нелинейных оптических приборах, таких как оптические переключатели и оптически бистабильные элементы [3].

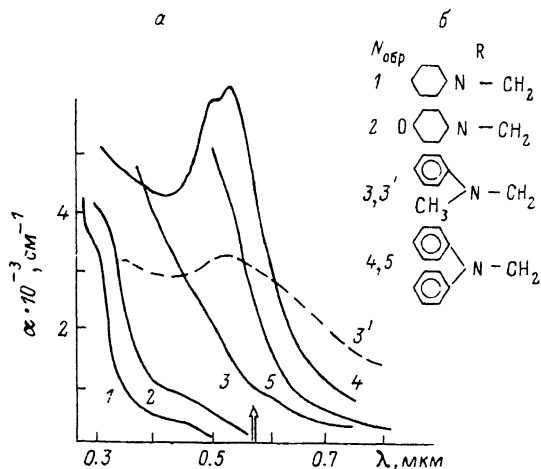
К числу наиболее изученных материалов этого типа относятся полидиацетилены (ПДА). Класс ПДА очень велик, их электронные свойства, а также поляризуемость и растворимость зависят от типа присоединенных к основному углеродному скелету заместителей



Как показывают теоретические расчеты, электронная структура ПДА сильно изменяется в зависимости от химической природы заместителя, его расположения относительно основной цепи и степени связи с ней [4]. Так, введение заместителя, содержащего фенильные группы (акцепторы электронов), непосредственно свя-

Спектры оптического поглощения (а) и структурные формулы заместителей (б).

1—5 — ПДА в матрице ПММА; 3' — пленка ПДА-3, распыленная в вакууме. Значения  $\alpha$  для образцов 1, 2, 3, 5 приведены в абсолютных единицах, для образцов 3, 4 — в относительных единицах. Стрелкой показана длина волны возбуждения при четырехфотонном рассеянии.



занные с основной цепью, приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$  и резкому возрастанию  $\chi^{(3)}$ .

Заместители, содержащие метильные группы (доноры электронов), увеличивают  $E_g$ . Экспериментально предсказанные закономерности не могли быть проверены, поскольку известные дифенилдиацетиленовые производные плохо полимеризуются. С другой стороны, известно, что присутствие метиленовой группы ( $\text{CH}_2$ ) между заместителем и фрагментом диацетилена обеспечивает подвижность последнего, необходимую для топохимической полимеризации.

В настоящей работе мы исследовали полимеризуемость и оптические свойства ПДА с промежуточной  $\text{CH}_2$  группой в зависимости от химической природы азотосодержащих заместителей. Их структурные химические формулы приведены на рисунке. Показано, что степень полимеризуемости и величина  $\chi^{(3)}$  возрастают при переходе от заместителей донорного типа к заместителям акцепторного типа. В качестве исходных соединений был выбран ряд вторичных аминов с различной основностью: 1 (пиперидин), 2 (морфолин), 3 (N-метиланилин), 4 (дифениламин). Константа основности  $K$  изменялась в этом ряду следующим образом: 11.1, 8.3, 5.04, 0.79, т. е. заместитель 1 является сильным донором, 2 — слабым донором, 3 — слабым акцептором, 4 — сильным акцептором. Эти соединения затем подвергались N-алкилированию бромистым пропаргилом и были использованы для получения диацетиленовых диаминов по методу Хейя [5]. Таким способом были синтезированы четыре типа диацетиленов: 1.6-дипиперидино—2.4-гексадин (1), 1.6-диморфолино—2.4-гексадин (2), 1.6-ди(метилфениламино)—2.4-гексадин (3), 1.6-бис(дифениламино)—2.4-гексадин (4). Исходные мономеры растворялись в  $\text{CHCl}_3$  вместе с полиметилметакрилатом ПММА, затем раствор наносился на подложку. После медленного испарения растворителя на подложках образовывались твердые пленки толщиной 5—15 мкм. Содержание мономера не превышало 30% от веса ПММА. Полимеризация пленок производилась УФ-, гамма-облучением или термообработкой. Для гамма-облучения использовался источник  $\text{Co}^{60}$  со скоростью облучения 1 МРад/ч. Оказалось, что способность к полимеризации этих соединений сильно различается. Соединения 1—3 трудно полимеризуются даже при гамма-облучении, в то время как мономер 4 полимеризуется почти полностью даже под действием дневного света. После полимеризации пленки 1—3 были окрашены в желтый цвет, пленки 4 — в красный. При этом желтые пленки были хорошего оптического качества, а красные оказались сильно рассеивающими из-за большого размера неориентированных кристаллитов. Для получения оптически прозрачных пленок 4 были изменены условия полимеризации, которая проводилась непосредственно в вязком растворе  $\text{CHCl}_3$  и ПММА. При этом были получены оптически прозрачные желтые пленки ПДА-5.

Спектры поглощения полимеризованных образцов, снятые на двухлучевом спектрометре, приведены на рисунке. Номера образцов и их характеристики

Номер образца	Способ полимеризации	K	Содержание полимера, %	$\chi^{(3)}$ , ед. СГСЭ	$\alpha$ , см <sup>-3</sup> при $\lambda = 0.57$ мкм	$\frac{n_2}{\alpha}$ , см <sup>3</sup> /Вт
1	Гамма-облучение	11.1	0.5	$10^{-13}$	$5 \cdot 10^1$	$10^{-16}$
2	То же	8.3	1.0	$(1-4) \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-15}$
3	Термообработка, гамма-облучение	5.04	2.0	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$10^3$	$2.5 \cdot 10^{-15}$
4 (красная форма)	УФ-облучение	0.79	15.0	—	$2 \cdot 10^4$	—
5 (желтая форма)	Термообработка, УФ-облучение	0.79	2.0	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^{-15}$

приведены в таблице. В красных пленках ПДА-4 наблюдается четкий максимум поглощения в области 0.56 мкм, связанный с поглощением полимера. Величина коэффициента поглощения  $\alpha$  в максимуме полосы  $2 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>. Учитывая содержание мономера в матрице ПММА (~ 15%), оцениваем  $\alpha = 10^5$  см<sup>-1</sup> для ПДА-4. Такое значение характерно для большинства ПДА в максимуме экситонного поглощения. В спектрах поглощения других образцов (1—3,5) в области 0.7—0.4 мкм наблюдались непрерывные хвосты поглощения, основной максимум находился в УФ части спектра (0.35 мкм). Это означает, что содержание полимера в этих образцах мало, а спектральный ход определяется поглощением олигомеров с различным числом повторяющихся звеньев  $N < 7$ . На фоне непрерывных хвостов поглощения в образцах 1, 2 наблюдалась структура в области 0.42 и 0.45 мкм соответственно. Если эту структуру приписать полимерным полосам поглощения, то по величине  $\alpha$  можно оценить содержание полимера 0.5 и 1% в образцах 1 и 2. В образце 3 структура в спектре поглощения не наблюдается. Однако в образце ПДА-3, полученном с помощью вакуумного распыления, наблюдается размытая полоса поглощения с максимумом  $\lambda = 0.55$  мкм (штриховая линия на рисунке). Используя значение  $\alpha$  в области 0.55 и 0.56 мкм для образцов 3 и 5, мы оценили содержание полимера в них в 2%. Таким образом, исходя из структуры спектров поглощения, можно сделать вывод, что ширина запрещенной зоны уменьшается в ряду 1—4 от 2.9 до 2.2 эВ. Степень полимеризации в этом же ряду возрастает, и в образцах 3 и 4 при вакуумном распылении или при изменении условий полимеризации мономера возможна почти 100%-ная конверсия диацетиленовых мономеров в полимер.

Для определения  $\chi^{(3)}$  использовался метод четырехфотонного рассеяния при бигармонической накачке [6]. На образец направлялись два пучка света  $I_1$  и  $I_2$  (угол между ними составил 1°) с длиной волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  от перестраиваемых лазеров на красителях с накачкой наносекундными импульсами излучения 2-й гармоники неодимового лазера,  $\lambda_1 = 0.572$  мкм. Реализован вариант, близкий к вырожденному; разность  $1/\lambda_1 - 1/\lambda_2 = \Delta\nu = 1+10$  см<sup>-1</sup>. Такая расстройка частот накачки исключает рассеяние на тепловой дифракционной решетке, поскольку частота низкочастотной составляющей осцилляции поляризации в этом случае значительно превышает обратное время термодиффузии. Величина  $\Delta\nu$ , при которой наблюдается сигнал четырехфотонного рассеяния, определяет время релаксации нелинейного оптического отклика  $\tau$ . Во всех исследованных образцах  $\tau < 10^{-12}$  с. Столь малые времена отклика характерны для ПДА даже при резонансном возбуждении [2].

Оцененные из зависимостей интенсивности сигнала рассеяния от интенсивностей пучков  $I_1$  и  $I_2$  значения  $|\chi^{(3)}|$  приведены в таблице для всех исследованных образцов, за исключением красной пленки ПДА-4. Известно, что величина  $\chi^{(3)}$  в длинной полимерной цепи ( $N \geq 7$ ) примерно на 3 порядка больше, чем в

соответствующему мономере или в коротких олигомерах [1]. Поэтому мы считаем, что наблюдаемые значения  $\chi^{(3)}$  связаны именно с длинными полимерными цепями. Этот вывод подтверждается тем фактом, что в растворах, приготовленных из отмытой легкой фракции (содержащей мономеры и фрагменты цепей с  $\bar{N} = 2-3$ ), не наблюдалось сигнала четырехфотонного рассеяния. С другой стороны, для раствора тяжелой фракции (содержащего длинные олигомерные фрагменты  $\bar{N} = 5-7$ ), было получено значение  $|\chi^{(3)}| = 2 \cdot 10^{-11}$  ед. СГСЭ. Учитывая 2% содержание полимера в растворе, можно оценить  $\chi^{(3)} = 10^{-9}$  ед. СГСЭ для длинных олигомеров ПДА-3. Кроме того, в образце 2, полимеризованном с помощью УФ-облучения (исследованном ранее [7]), значение  $\chi^{(3)}$  было достаточно низким  $10^{-12}$  ед. СГСЭ. Увеличение степени полимеризации с помощью гамма-облучения привело к возрастанию  $\chi^{(3)}$  в 10 раз. Учитывая, что матрица и короткие олигомеры не дают заметного вклада в  $\chi^{(3)}$ , и зная содержание полимера, можно в каждом случае оценить значение  $\chi^{(3)}$  для полностью полимеризованных образцов:  $< 2 \cdot 10^{-11}$ ,  $(1-4) \cdot 10^{-9}$ ,  $6 \cdot 10^{-9}$  и  $10^{-8}$  ед. СГСЭ для полидиацетиленов 1, 2, 3, 4 соответственно. Видно, что значение коррелирует с изменением константы основности заместителей 1-4:  $K = 11, 8.3, 5.04, 0.79$ . Наименьшие значения наблюдаются для пиперидинового заместителя, проявляющего свойства сильного донора; далее, при переходе к заместителям акцепторного типа, значение  $\chi^{(3)}$  вначале резко возрастает, затем изменяется слабо. Необходимо отметить, что величина  $\chi^{(3)}$  резко изменяется по мере приближения длины волны возбуждения 0.57 мкм к пику резонансного поглощения; в частности, для образцов 3 и 5, мы, по-видимому, имеем дело с возбуждением, близким к резонансному. Характерное значение  $\chi^{(3)}$  для резонансного возбуждения в различных ПДА составляет  $10^{-8}$  ед. СГСЭ [2].

Для практического использования нелинейных оптических материалов необходимо оптимальное соотношение между  $\chi^{(3)}$  и коэффициентом поглощения на длине волны возбуждения. С этой точки зрения наши образцы с малым содержанием полимера могут иметь преимущества, связанные с малым значением  $\alpha$ . В таблице приведен рассчитанный для наших образцов параметр  $n_2/\alpha$ , где

$$n_2 \text{ (см}^2\text{/Вт)} = \chi^{(3)} \text{ (ед.СГСЭ)} / 19 n_0^2,$$

$n_0$  — линейный коэффициент преломления,  $n_0 = 1.8$  для ПДА.

Максимальное значение параметра  $n_2/\alpha = 5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/Вт получено для образца 2, где длина волны возбуждения находится достаточно далеко от полос поглощения. Для хорошо изученного ПДА 4ВСУМ  $n_2/\alpha = 4.7 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/Вт [8]. Таким образом, пленки с малым содержанием полимера в матрице имеют свои достоинства, связанные с малым значением  $\alpha$  в видимой области спектра и возможностью изготовления слабо рассеивающих образцов.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что нелинейные оптические свойства ПДА сильно зависят от химической природы заместителя:  $E_g$  и  $\chi^{(3)}$  резко возрастают при переходе от заместителя донорного типа (содержащего насыщенные алкильные группы) к акцепторному (содержащему в своей структуре фенильные группы). Кроме того, заместители, индуцируя упругие напряжения в основной цепи, могут влиять на ее геометрию и упаковку молекул [4]. Хотя способность диацетиленов к твердотельной полимеризации нельзя заранее предсказать, поскольку определяющим является не химическая природа заместителя, а упаковка молекул мономера, в нашем случае все же прослеживается зависимость степени полимеризации от состояния электронной пары на атоме азота. Чем слабее основание, тем больше делокализация электронной пары, тем в большей степени проявляется способность к твердофазной полимеризации. Основность заместителя, по-видимому, определяет упаковку мо-

лекул и возможность их сближения для осуществления реакции 1.4-присоединения. Ожидается, что полностью полимеризованные ориентированные пленки ПДА с заместителями, содержащими фенильные группы, будут обладать значительно большей нелинейной поляризуемостью, чем это наблюдалось в настоящей работе для слабо полимеризованных аморфных пленок. В этом смысле представляется перспективным приготовление ориентированных пленок ПДА методом вакуумного распыления [1]. С другой стороны, интересно было бы сравнить также нелинейные оптические свойства данных соединений в области спектра, далекой от резонанса, используя методику генерации третьей гармоники.

В настоящее время получены предварительные результаты, связанные с процессами четырехфотонного рассеяния и генерации третьей гармоники как для вакуумно-напыленных пленок ПДА-3, так и для аморфных пленок ПДА-2, 3, 5, которые мы надеемся опубликовать в дальнейшем.

Авторы выражают признательность А. Г. Спиру и С. Е. Куля за измерения параметров образцов на установке четырехфотонного рассеяния.

#### Список литературы

- [1] *Nonlinear Optics of Organic and Semiconductors* / Ed. T. Kobayashi. Springer—Verlag, Berlin, 1989.
- [2] *Нелинейные свойства органических молекул и кристаллов* /Под ред. Д. Шемлы и Ж. Зисса. М.: Мир, 1989. Т. 2.
- [3] Stegemon G. I. et al. *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers* / Ed. J. Messier. Kluwer Acad. Publishers, 1989. P 257—276.
- [4] Orchard B. J., Tripathy S. K. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. N 7. P. 1844—1850.
- [5] Hay A. S. // *J. Org. Chem.* 1962. V. 27. P. 3320—3325.
- [6] Yajima T., Souma H. // *Phys. Rev. A*. 1978. V. 17. N 1. P. 309—323.
- [7] Агринская Н. В., Гук.Е. Г., Ремизова Л. А. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 9. С. 2770—2772.
- [8] Wong K. S., Han S. G., Vardeny Z. V. // *Synthetic Metals*. 1991. V. 41—43. P. 3209—3212.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
24 марта 1992 г.