

02;07;12

## **О механизмах оптического ограничения излучения в $\pi$ -сопряженных органических системах с фуллеренами**

© Н.В. Каманина

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", С.-Петербург  
E-mail:kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru

*В окончательной редакции 6 февраля 2001 г.*

На основе исследования нелинейного пропускания в фуллеренсодержащих  $\pi$ -сопряженных органических структурах: 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine, 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine, N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol и polyimide — рассмотрены возможные закономерности и механизмы проявления эффекта оптического ограничения лазерного излучения в видимом диапазоне спектра. Показано, что для адекватного объяснения эффекта ограничения необходимо учитывать обратное насыщенное поглощение, механизм Ферстера, поглощение свободных носителей, а также процесс комплексообразования.

В настоящее время одной из важных проблем, стоящих перед физикой конденсированных сред и биомедициной, является проблема защиты глаз человека и приборов, регистрирующих мощные световые потоки. В связи с этим поиск систем, выполняющих функции эффективных нелинейных абсорберов, вызывает необходимость изучения физических процессов, происходящих при взаимодействии света с веществом. Открытие фуллеренов стимулировало процесс поиска таких сред, поглощающих лазерное излучение в достаточно широком диапазоне спектра и интенсивностей засветки. Поэтому актуальность исследования  $\pi$ -сопряженных органических систем, допускающих широкое моделирование физических свойств путем введения различного рода примесных молекул и легко проявляющих индуцированные светом нелинейные эффекты, не вызывает сомнений.

Среди нелинейно-оптических эффектов оптическое ограничение лазерного излучения занимает особое место. Как правило, при объяснении указанного эффекта в различных средах учитываются различные

механизмы: в растворах дискутируется существенное влияние рассеяния на ослабление лазерного пучка, в жидких кристаллах велика переориентирующая способность жидкокристаллических диполей под воздействием внешних полей, в композитных материалах доминирует процесс межмолекулярного взаимодействия, в тонких пленках чистых фуллеренов проявляется эффект обратного насыщенного поглощения с возбужденных электронно-колебательных уровней молекул. Последний механизм рассматривается как основной в видимом диапазоне спектра. Это обусловлено уникальными оптическими свойствами фуллереновых молекул [1–3]. В данном случае эффект определяется созданием возбужденных состояний молекул фуллерена с сечением поглощения, превышающим сечение поглощения основного состояния молекулы. Если длительность импульса излучения составляет  $\sim 10\text{--}20\text{ ns}$ , т.е. больше времени синглет-триплетной интерконверсии  $1.2\text{ ns}$ , это обстоятельство определяет проявление эффекта по схеме  $T_n \rightarrow T_1$ .

Однако до настоящего времени не конкретизированы основные закономерности и механизмы, адекватно объясняющие эффект ограничения лазерного излучения в фуллереносодержащих  $\pi$ -сопряженных органических системах с выраженными процессами внутримолекулярного комплексообразования, не проведено достаточно последовательных сравнительных экспериментов с простыми и сложными органическими матрицами при их сенсibilизации фуллеренами, нет систематических исследований, позволяющих объяснить данный эффект. Покажем на примере изучаемых  $\pi$ -сопряженных органических молекул, что данные системы являются удобной моделью для привлечения нескольких механизмов, описывающих эффект ограничения лазерного излучения, проходящего через такие нелинейно-оптические среды.

Первые экспериментальные результаты [4–6], полученные при исследовании спектров, масс-спектров, дифракционной эффективности, фотопроводимости и фоточувствительности фуллереносодержащих образцов изучаемых структур показали перспективность их применения в качестве нелинейных оптических ограничителей, где пороговая плотность энергии, характеризующая оптический затвор, связана не со сменой типа сенсibilизирующей примеси, а с изменением процентного содержания добавки  $C_{60}$  или  $C_{70}$ .

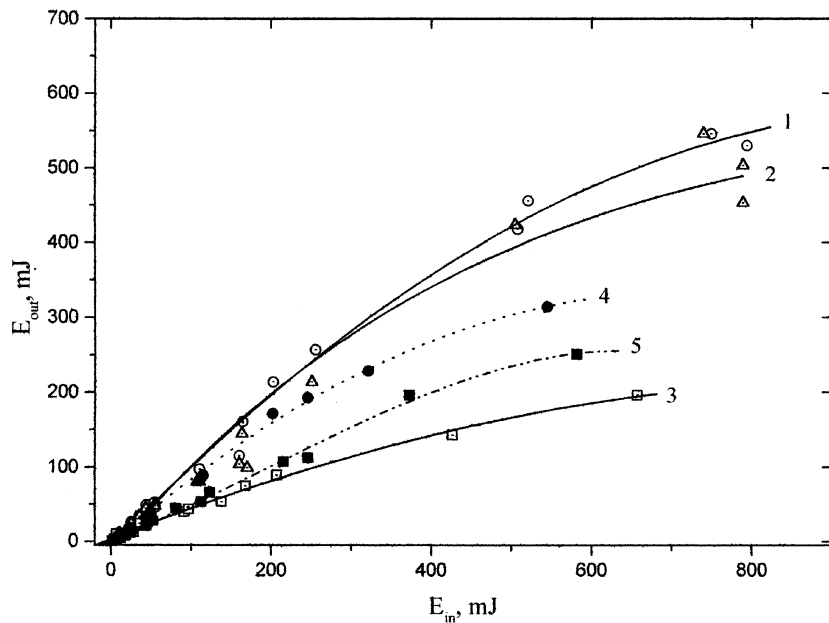
В данной работе впервые систематически исследуется проявление основных закономерностей и механизмов эффекта оптического ограничения лазерного излучения в четырех  $\pi$ -сопряженных органи-

ческих системах на основе 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP), 2-(n-prolinol)-5-nitropyridine (PNP), N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP) и polyimide 6B и показывается, что данные особенности необходимо учитывать при разработке современных нелинейных абсорберов видимого диапазона спектра.

В экспериментах были использованы указанные выше фоточувствительные среды, на основе которых готовили составы 3–5%-ной концентрации в тетрагидроэтане. В качестве сенсibilизаторов применялись фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Концентрация фуллеренов составляла диапазон значений 0.1–5 wt.%. При изготовлении тонких пленок на основе COANP, PNP, NPP использовались нефоточувствительные полиимиды 81A и 81B для повышения пленкообразующей способности. Методом центрифугирования полученные составы наносились на стеклянные подложки с предварительно напыленными проводящими слоями, что позволяло в дальнейшем проводить измерение фотопроводимости. Толщина образцов составляла 1–5  $\mu\text{m}$ . Для сравнительных экспериментов были изготовлены тонкие пленки нефоточувствительных полиимидов 81A и 81B с 1 wt.% фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения проводилось в условиях однопроходовой схемы [3]. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер с длительностью импульса 15 ns. Длина волны выходного излучения после преобразования во вторую гармонику была 532 nm. Диаметр лазерного пятна на образце составлял 3–3.5 mm. Регистрировались падающая и прошедшая через образец энергии. Для варьирования падающей энергии излучения использовались калиброванные светофильтры.

На рис. 1 представлены зависимости выходной энергии излучения ( $E_{out}$ ) от падающей энергии ( $E_{in}$ ) для тонких пленок COANP и полиимиды 6B. Кривая 1 соответствует структуре COANP с 0.5 wt.%.  $C_{70}$ , кривые 2 и 3 определяют пропускание пленок на основе COANP с 5 wt.%  $C_{70}$  при соотношении между COANP и пленкообразующей основой 1:1 и 2:1 соответственно. Кривые 4 и 5 соответствуют тонким пленкам полиимиды 6B с 0.2 и 0.5 wt.%  $C_{70}$ . При построении кривых использовалось полиномиальное приближение, погрешность составляла  $\sim 5\%$ . Видно, что для всех сенсibilизированных образцов наблюдается ослабление энергии входного пучка в 3–3.5 раза при падающей энергии  $\sim 550\text{--}600\text{ mJ}$ . При указанной ранее толщине пленок (несколько единиц микрон) это соответствует плотности энергии падающего пучка



**Рис. 1.** Зависимости выходной энергии излучения ( $E_{out}$ ) от падающей энергии ( $E_{in}$ ) для тонких пленок: 1 — COANP с 0.5 wt.%  $C_{70}$ ; 2 и 3 — COANP с 5 wt.%  $C_{70}$  (соотношение между COANP и пленкообразующей основой было 1:1 (кривая 2) и 2:1 (кривая 3); 4 — полиимид 6B с 0.2 wt.%  $C_{70}$ ; 5 — полиимид 6B с 0.5 wt.%  $C_{70}$ .

$\sim 3-4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  и не противоречит квалификационным признакам материалов для оптического ограничения [7]. Поскольку исследуемые составы являются структурами с сечением поглощения с возбужденного состояния большим, чем с основного (например, для полиимида 6B соотношения между сечениями поглощения комплексов трифениламин-фуллерен и диимид-трифениламин были рассчитаны в [8]), бóльший уровень ослабления для структур с большей концентрацией фуллеренов определенно связан с обратным насыщенным поглощением. Однако наряду с концентрационной зависимостью, проявляющейся в этом эффекте, необходимо учитывать спектральные особенности и молекулярную специфику COANP и полиимида.

Действительно, спектр поглощения фуллеренсодержащего полиимида пересекается со спектром флюоресценции чистой полиимидной матрицы вблизи волны облучения лазера 0.532 нм. Это значит, что в эксперименте выполняются резонансные условия возбуждения фоточувствительной системы по механизму Ферстера [9], применимому в условиях слабой связи между взаимодействующими компонентами. Перекрывание спектра флюоресценции со спектром поглощения предполагает также перекрывание между электронными оболочками обеих молекул (фуллерена и полиимида) и обуславливает передачу носителей заряда (энергии возбуждения) между ними на ограниченные расстояния. Для дополнительной проверки допустимости вклада данного механизма в эффект ограничения лазерного излучения были сделаны тонкие пленки с одновременной сенсбилизацией фуллеренами и красителями (малахитовый зеленый). В последнем случае ослабление излучения составило 8–10 раз, что превышает указанные выше значения уровней ослабления, достигнутые при сенсбилизации одним фуллереном, либо одним красителем. При этом ослабление излучения было больше для такой комплексной системы даже по сравнению со структурами, содержащими в 2 раза бóльшие концентрационные добавки отдельных сенсбилизаторов. Таким образом, учитывая, что спектр флюоресценции малахитового зеленого пересекается со спектром поглощения фуллеренсодержащего полиимида, многоступенчатая передача возбуждения имеет место: между донорным фрагментом полиимида (трифениламин) и фуллереном, малахитовым зеленым и фуллереном, трифениламин и малахитовым зеленым — при одновременной сенсбилизации  $\pi$ -сопряженной органической матрицы несколькими примесными добавками. Кроме того, энергии сродства к электрону полиимидного акцепторного фрагмента (диимида), красителя малахитового зеленого и фуллерена составляют ряд: 1.12; 1.6; 2.65 eV, т.е. фуллерен выступает в качестве более сильного акцептора электронов по сравнению с внутримолекулярным фрагментом  $\pi$ -сопряженной органической структуры или красителем и, по-видимому, доминирует над внутримолекулярным фрагментом молекулы полиимида, образуя комплекс с переносом заряда с его донорным фрагментом.

С передачей энергии по Ферстеру и возможным комплексобразованием достаточно хорошо согласуются данные измерений фотопроводимости в фуллеренсодержащих полиимидных пленках. Проводимость и фотопроводимость в сенсбилизированных фуллеренами образцах была

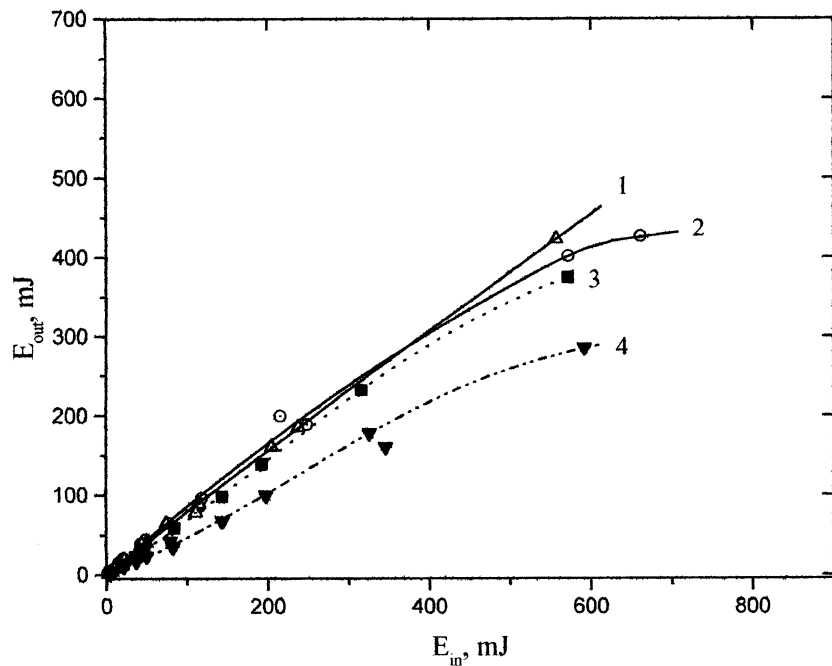
в 10–15 раз выше, чем у чистых структур. Учитывая тот факт, что для полиимидов энергия активации проводимости совпадает с энергией активации подвижности и проводимость в большей степени определяется подвижностью носителей заряда, а не их концентрацией, можно оценить подвижность носителей заряда в пленках полиимида с фуллереном  $C_{70}$ . Значения подвижности были на порядок выше в сенсibilизированных образцах, чем в чистых. Оценка была сделана при величине тока  $\sim 7.2 \cdot 10^{-10}$  и  $8 \cdot 10^{-9}$  А для чистого образца и сенсibilизированного 0.2 wt.%  $C_{70}$  соответственно, значении напряжения 70 В, толщине пленки  $d = 1 \mu\text{m}$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon \sim 3$ . В качестве второго электрода использовался золотой контакт с диаметром площадки 2 мм. Учитывая вид вольт-амперных характеристик, значения подвижности оценивались по закону Чайлда–Ленгмюра [10]. Заметим, что увеличение подвижности носителей заряда предполагает изменение длины цепи полисопряжения системы, что, вероятно, может происходить при замене (или доминировании над ним) внутримолекулярного акцепторного фрагмента органической матрицы на молекулу фуллерена при межмолекулярном взаимодействии частиц. В пользу изменения цепи полисопряжения в фуллеренсодержащих полиимидных структурах говорит и тот факт, что при увеличении концентрации фуллеренов в  $\pi$ -сопряженной органической матрице наблюдается батохромный сдвиг, на существование которого было обращено внимание ранее, в работе [4].

Что касается структур на основе COANP (см. кривые 1–3, рис. 1), то для объяснения эффекта ограничения излучения в этом случае необходимо отметить наличие дополнительной полосы поглощения в области 490–520 нм для образцов, сенсibilизированных фуллереном  $C_{70}$ , отсутствующей в спектрах чистых пленок. Длина волны излучения лазера 532 нм попадает в область существования этой полосы. Кроме того, установлено, что с увеличением концентрации фуллеренов поглощение увеличивается. Более того, происходит сдвиг полосы поглощения в красную область спектра. При этом сами спектры поглощения фуллерена  $C_{70}$  и COANP близки друг к другу, что предполагает наличие сильного электрического диполь-дипольного взаимодействия между электронными степенями свободы молекулы фуллерена и COANP [5], позволяет объяснить спектральные особенности сенсibilизированного фуллеренами COANP и возможность комплексообразования в структуре COANP с фуллеренами.

Комплексообразование в системах COANP, PNP, NPP с фуллеренами подкрепляется также следующими данными. Акцепторный фрагмент молекул COANP, PNP, NPP представляет собой группу  $\text{NO}_2$ , связанную с донорным фрагментом бензольным кольцом. Для отдельной молекулы или радикала  $\text{NO}_2$  характерна энергия сродства к электрону 2.3 eV, однако в соединении с бензольным кольцом группа  $\text{NO}_2$  имеет энергию сродства к электрону всего 0.54 eV [11], что более чем в 4 раза меньше значения данного параметра для фуллерена. Таким образом, фуллерены — более сильные акцепторы электронов, чем внутримолекулярный акцепторный фрагмент COANP, PNP, NPP-молекул. Данные по фотопроводимости, полученные из измерений вольт-амперных характеристик соответствующих пленок, также не противоречат процессу комплексообразования. Кроме того, поскольку носители делокализованы после переноса на фуллереновые молекулы, сам процесс увеличения фотопроводимости в сенсibilизированных образцах свидетельствуют о наличии свободных носителей заряда, поглощение которых необходимо учитывать в нелинейном пропускании света через фуллеренсодержащую  $\pi$ -сопряженную среду в видимом диапазоне спектра.

Заметим также, что в спектрах PNP и NPP с фуллеренами  $\text{C}_{60}$  зарегистрировано некоторое увеличение поглощения на длине волны 532 nm, данное увеличение отсутствует при сенсibilизации выше указанных молекул фуллеренами  $\text{C}_{70}$ . Очевидно, что в нелинейном пропускании (см. кривые 2, 4 рис. 2) играет роль близкое расположение резонансной линии поглощения самого фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Более того, как было показано в работе [12], при фотоинжекции электронно-дырочных пар, осуществляемой лазерным лучом, возможно фотоиндуцированное увеличение поглощения в области оптических переходов, запрещенных в молекуле  $\text{C}_{60}$ , и длинноволновое смещение разрешенных переходов. Отмеченный эффект, по-видимому, способствует более удачному совмещению длины волны облучения, используемой в настоящем эксперименте, и полосы поглощения исследуемых фуллеренсодержащих пленок PNP и NPP.

Стоит сказать, что в сравнительных экспериментах по исследованию полимерных систем без внутримолекулярного донорно-акцепторного комплекса (полиимиды 81A и 81B), а также простых органических молекул (азулен, нафталин) не было зарегистрировано нелинейное пропускание вплоть до значений энергий, существенно превышающих указанные в настоящем исследовании величины и при концентрации фуллеренов, превосходящих в несколько раз концентрации, применяе-



**Рис. 2.** Зависимости выходной энергии излучения ( $E_{out}$ ) от падающей энергии ( $E_{in}$ ) для тонких пленок: 1 — PNP с 1.0 wt.%  $C_{70}$ ; 2 — PNP с 1.0 wt.%  $C_{60}$ ; 3 — NPP с 1.0 wt.%  $C_{70}$ ; 4 — NPP с 1.0 wt.%  $C_{60}$  (соотношение между PNP, NPP и пленкообразующей основой было 1:1).

мые для сенсбилизации  $\pi$ -сопряженных органических систем. Таким образом, можно предположить, что одной из закономерностей, сопровождающих процесс ограничения света через среду, является наличие в ней слабо связанных  $\pi$ -электронов и существование начального донорно-акцепторного взаимодействия, которое усиливается в присутствии фуллереновых молекул. Данное усиление объясняет не только ограничение света, но и качественно может объяснить эффективность записи голограмм [7] в фуллеренсодержащих образцах исследуемых систем. По-видимому, градиент поля, образующийся при изменении пути переноса зарядов (от внутримолекулярного донорного фрагмента



не на его внутримолекулярный акцепторный фрагмент, а на фуллереновую молекулу) способен приводить к фоторефрактивному эффекту в фуллеренсодержащих структурах при их взаимодействии с лазерным излучением видимого диапазона спектра. Последний же приводит к существенному изменению светоиндуцированного показателя преломления, что регистрировалось в голографических экспериментах как в нано-, так и в пикосекундном диапазонах.

В заключение, в настоящей работе на основе изучения нелинейного пропускания четырех  $\pi$ -сопряженных фуллеренсодержащих органических систем проведено исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в видимом ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) диапазоне спектра. Результаты экспериментов объяснены на основе проявления механизма обратного насыщенного поглощения, модели Ферстера, поглощения свободных носителей, а также процесса комплексообразования. Установлено, что для эффективного проявления нелинейно-оптических свойств, в частности, эффекта ограничения, система должна обладать внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием, которое может быть усилено в присутствии фуллеренов. В тонких пленках без наличия внутримолекулярных донорно-акцепторных комплексов не зарегистрировано проявление нелинейного пропускания вплоть до энергий засветки  $\sim 2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , даже при достаточно высоком процентном содержании фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ .

Результаты экспериментов могут быть полезны при изучении эффекта ограничения излучения в видимом диапазоне спектра в других  $\pi$ -сопряженных органических структурах, а также при создании нелинейных абсорберов широкого спектрального (учитывая батохромный сдвиг) и энергетического диапазонов, функционирующих при плотностях энергии излучения более одного  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Автор благодарит Б.В. Котова (ГНЦ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия), А. Leyderman и А. Barrientos (Physics Department of Puerto Rico University, Mayagüez, PR, USA), Д.И. Стаселько, Л.Н. Капорского и И.М. Белоусову (ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург, Россия) за большую помощь в работе.

Исследования поддержаны президентской программой "Оптоэлектронные и лазерные технологии", а также International Grant ISTC Project 145 "Optical barrier".

## Список литературы

- [1] *The Fullerenes* / Ed. by H.W. Kroto, J.E. Fischer, D.E. Cox. Pergamon Press Ltd., 1993.
- [2] Елецкий А., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [3] Белоусов В.П., Белоусов И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинцев А.Г., Мак А.А. // Оптик. журнал. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [4] Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V. // Opt. Commun. 1998. V. 152. N 4–6. P. 280–282.
- [5] Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V., Vlasse M. // Molecular Materials. 2000. V. 13. N 1–4. P. 275–280.
- [6] Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Sizov V.N., Stasel'ko D.I. // Opt. Commun. 2000. V. 185. N 4–6. P. 363–367.
- [7] Haiping Xia, Congshan Zhu, Fuxi Gan // Proceed. SPIE. 1997. V. 3136. P. 57–61.
- [8] Cherkasov Y.A., Kamanina N.V., Alexandrova E.L., Berendyaev V.I., Vasilenko N.A., Kotov B.V. // Proceed. SPIE. 1998. V. 3471. P. 254–260.
- [9] Kamanina N.V. // Opt. Commun. 1999. V. 162. N 4–6. P. 228–232.
- [10] Gutman F., Lyons L.E. Organic Semiconductors. New York: J. Wiley & Sons, 1967. 697 с.
- [11] Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.К., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [12] Баженов А.В., Горбунов А.В., Максимук М.Ю., Фурсова Т.Н. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. В. 1. № 7. С. 246–256.