

## Генерация третьей гармоники в *J*-агрегатах красителя, иммобилизованных в полимерной матрице

К.А.Кузнецов, Т.В.Лаптинская, Ю.Б.Мамаева, Е.А.Мамчиц, Е.Е.Махаева, А.Р.Хохлов, Б.И.Шапиро

*Обнаружена генерация третьей гармоники лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 1245$  нм в монослоях *J*-агрегатов цианинового красителя, агрегированных в матрице полимера на основе диаллилдиметиламмонийхлорида. Кубическая восприимчивость на два порядка превышает аналогичную величину для плавленого кварца. Длины волн основного излучения и третьей гармоники лежат в области прозрачности материала.*

**Ключевые слова:** генерация третьей гармоники, *J*-агрегаты, полимеры.

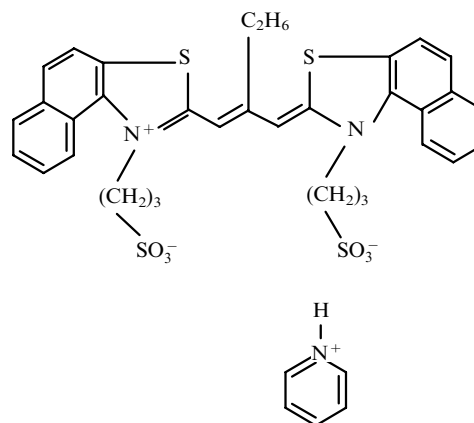
Оптические свойства материалов, содержащих цианиновые красители, привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования для изменения спектрального диапазона светочувствительности галогенсеребряных эмульсий, при создании оптических переключателей, для оптической записи и хранения информации [1]. Важное свойство таких красителей – способность образовывать высокоупорядоченные молекулярные ассоциаты (*J*-агрегаты) в растворах, на поверхности кристаллов и в полимерах [1, 2]. Считается, что *J*-агрегаты состоят из молекул красителя, упакованных в структуру типа кирпичной кладки [1, 3], причем число молекул в *J*-агрегате может варьироваться от нескольких единиц до  $10^6$ .

В спектре поглощения мономеров красителя наблюдается широкий максимум в видимой области спектра (обычно в области 400 – 600 нм). При образовании *J*-агрегатов максимум в спектре поглощения красителя сдвигается в красную область; на длинноволновом крае спектра появляется острый пик, который свидетельствует о наличии экситонов. Теоретическое описание оптических свойств *J*-агрегатов базируется на модели делокализованных экситонов Френкеля [4]. Расчет в рамках такой модели показывает, что в области экситонного пика кубическая восприимчивость *J*-агрегата, состоящего из *N* молекул, значительно превышает восприимчивость того же числа мономеров, что подтверждается экспериментальными работами. Абсолютное значение кубической восприимчивости  $|\chi^{(3)}|$  вблизи экситонного резонанса, определяемое методом четырехволнового смешения при бигармонической накачке, составляет  $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$  ед. СГСЭ с временем отклика  $\sim 10^{-12}$  с [5]. Измерения нелинейного поглощения для того же диапазона частот методом *z*-сканирования [6, 7] также дают оценку  $|\chi^{(3)}| \sim 10^{-5}$  ед. СГСЭ.

В настоящей работе обнаружена и исследована генерация третьей гармоники в монослоях *J*-агрегатов цианинового красителя, иммобилизованных в полимерной матрице. Кубическая восприимчивость  $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$  измерена для случая, когда частота основного излучения  $\omega$  и частота третьей гармоники (ТГ) лежат в области прозрачности вещества.

Измерения проводились с образцами трех типов. Образцы первого типа были получены методом послойной адсорбции [8 – 10] поликатионов полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) и анионов цианинового красителя (пиридиниевая соль 3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианин бетаина), синтезированного в Научном центре «НИИ "ХИМФОТОПРОЕКТ"». Структурная формула соединения приведена на рис.1.

Толщина слоя краситель – полимер оценивалась методом эллипсометрии и составила примерно 60 нм. Число слоев варьировалось от 2 до 10. Спектры поглощения, один из которых (для образца, содержащего пять слоев) приведен на рис.2, измерялись на спектрофотометре НР-8452А. Оптическая плотность в максимуме экситонного пика поглощения на длине волны  $\lambda = 656$  нм была прямо пропорциональна числу слоев полимер – краситель.



К.А.Кузнецов, Т.В.Лаптинская, Ю.Б.Мамаева, Е.А.Мамчиц, Е.Е.Махаева, А.Р.Хохлов. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы  
Б.И.Шапиро. Научный центр «НИИ "ХИМФОТОПРОЕКТ"», Россия, 125167 Москва, Ленинградский просп., 47

Поступила в редакцию 11 февраля 2004 г., после доработки – 2 июня 2004 г.

Рис.1. Структурная формула цианинового красителя (пиридиниевая соль 3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианин бетаина).

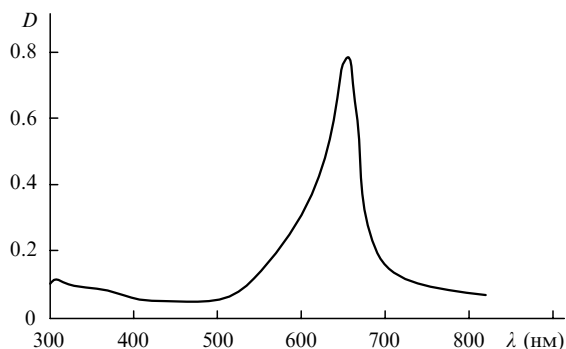


Рис.2. Спектр поглощения образца, содержащего пять слоев красителя. Оптическая плотность на  $\lambda = 1245$  нм не превышает 0.01.

Образец второго типа, толщиной примерно 70 мкм, был получен высушиванием гидрогеля ПДАДМАХ с иммобилизованным красителем. Оптическая плотность на  $\lambda = 656$  нм была равна 1.23. Для генерации ТГ использовались также сухие желатиновые пленки толщиной 20 мкм, содержащие тот же краситель и изготовленные в Научном центре «НИИ "ХИМФОТОПРОЕКТ"».

Схема экспериментальной установки приведена на рис.3. Источником излучения служил лазер на кристалле LiF: F<sub>2</sub> ( $\lambda_p = 1245$  нм, длительность импульса  $\tau = 10$  нс, частота повторения  $f = 10$  Гц, энергия импульса  $E = 0.2$  мДж), накачка которого осуществлялась излучением Nd: YAG-лазера ( $\lambda = 1060$  нм). Излучение LiF-лазера фокусировалось на образце линзами 6 и 7 в пятно диаметром 0.01 мм. Сигнал ТГ собирался линзами 8 и 9 (угол сбора 60°) на щель спектрографа ИСП-51 и регистрировался с помощью ФЭУ.

Пик излучения ТГ был зарегистрирован на длине волны 415 нм, которая, так же как и длина волны накачки, лежит в области прозрачности. Спектральная форма линии сигнала приведена на рис.4. Отметим, что сигнал второй гармоники, длина волны которой ( $\lambda = 623$  нм) находилась бы вблизи экситонного резонанса, не был обнаружен.

Зависимость интенсивности сигнала ТГ от интенсивности падающего излучения (рис.5) измерялась с использованием калиброванных светофильтров для ослабления интенсивности лазера. Видно, что эта зависимость явля-

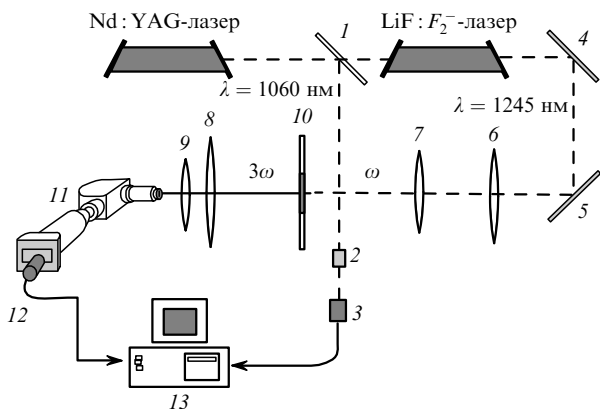


Рис.3. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – делительная пластина; 2 – кристалл LiNbO<sub>3</sub> (вторая гармоника излучения Nd: YAG-лазера используется для контроля интенсивности); 3 – фотодиод; 4, 5 – зеркала; 6–9 – линзы; 10 – образец; 11 – спектрограф ИСП-51; 12 – ФЭУ, регистрирующий сигнальное излучение; 13 – компьютер.

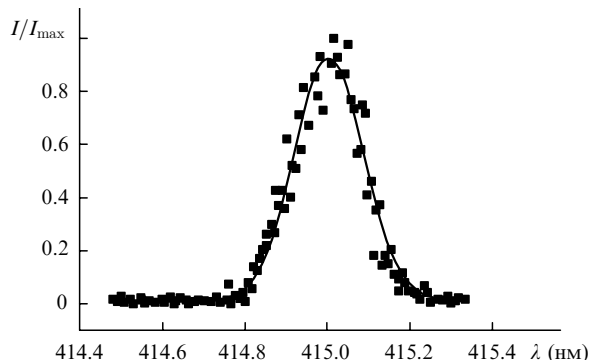


Рис.4. Спектральная форма линии сигнала ТГ излучения LiF-лазера ( $\lambda_p = 1245$  нм).

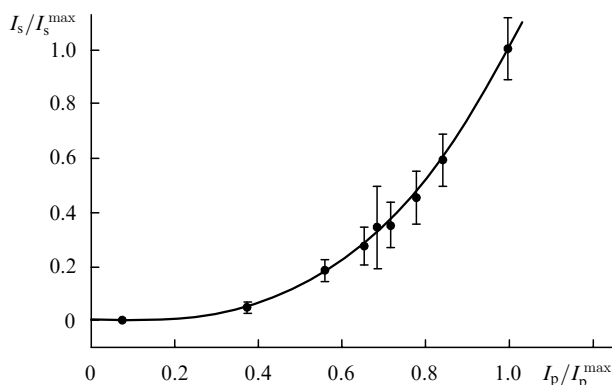


Рис.5. Зависимость нормированной интенсивности  $I_s/I_s^{\max}$  сигнала ТГ от нормированной интенсивности накачки  $I_p/I_p^{\max}$  (точки). Сплошная кривая – зависимость  $I_s/I_s^{\max} = (I_p/I_p^{\max})^3$ .

ется кубической. Был также исследован образец, состоящий из вещества полимерной матрицы без красителя. Сигнал ТГ от этого образца обнаружить не удалось. Поэтому можно считать, что генерация ТГ обусловлена именно наличием J-агрегатов красителя.

Проведено исследование генерации ТГ в нескольких образцах, различающихся числом монослоев красителя. На рис.6 приведена зависимость сигнала ТГ от оптической плотности образца на  $\lambda = 656$  нм. Оптическая плотность образцов прямо пропорциональна числу монослоев. Из наших экспериментов следует, что сигнал ТГ ли-

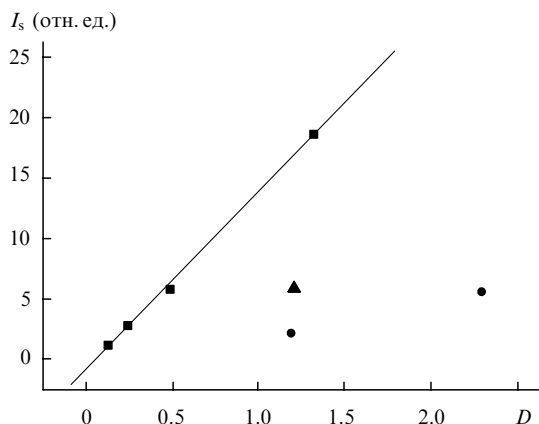


Рис.6. Зависимости интенсивности  $I_s$  сигнала ТГ от оптической плотности образца  $D$  для сигнала от образца, состоящего из монослоев красителя (■), образца, представляющего собой краситель, заключенный в желатиновой матрице (●), и образца, полученного путем абсорбции красителя полимером (▲). Тонкая линия – линейная аппроксимация.

нейно связан с числом монослоев красителя. На рис.6 показана также эффективность преобразования для образцов второго типа, у которых краситель распределен в объеме желатиновой пленки толщиной 20 мкм, и для образцов, полученных при абсорбции красителя гелем. В обоих случаях при одной и той же оптической плотности (т. е. при одинаковом числе *J*-агрегатов в объеме взаимодействия) кубическая восприимчивость образца, состоящего из монослоев, в 3–5 раз выше.

Для оценки кубической восприимчивости проведено сравнение сигнала от образца первого типа с оптической плотностью  $D \sim 1.3$  и сигнала ТГ, полученного от пластины аморфного кварца [11]. Длина когерентности для генерации ТГ в кварце не превышала 0.035 мм, длина пластины составляла 0.7 мм. Положение пластины относительно фокуса системы линз 6 и 7 (рис.3) и ее наклон выбирались так, чтобы сигнал на  $\lambda = 415$  нм был максимальным. Поскольку в широкую апертуру системы регистрации попадало несколько угловых мод излучения ТГ, при повороте пластины в пределах  $18^\circ$  интенсивность сигнала изменялась не более чем на 15%. В результате для *J*-агрегатов красителей в полимерной матрице найдено, что кубическая восприимчивость  $\chi^{(3)} \sim 10^{-11}$  ед. СГСЭ.

Таким образом, *J*-агрегаты красителя, иммобилизованные в матрице полимера, обладают заметной кубической нелинейной восприимчивостью и в том случае, когда частоты накачки и сигнала удалены от экситонного резонанса.

Известно, что кубическая восприимчивость в области экситонного резонанса зависит от концентрации красителя и упорядоченности молекул внутри *J*-агрегата [12]. Из наших экспериментов следует, что эффективность преобразования излучения существенно зависит от способа изготовления образца: у образцов, изготовленных методом сборки монослоев, она выше, чем у образцов, полученных при абсорбции красителя гелем. В последнем случае молекулы и агрегаты входят в гель в процессе диффузии и можно предполагать, что меньшее значение кубической восприимчивости связано с тем, что агрегаты

красителя распределены по толщине пленки менее равномерно.

Мощность излучения, которая может быть преобразована в нелинейно-оптическом элементе, обычно ограничена из-за поглощения, в результате которого изменяются оптические свойства среды, происходит разогрев и, если не обеспечен оптимальный теплоотвод, разрушение образца. В наших экспериментах частоты основного излучения и ТГ лежат в области прозрачности. Можно надеяться, что полимерные пленки, полученные способом сборки монослоев, найдут применение для преобразования частоты интенсивного лазерного излучения.

Авторы выражают благодарность Г.Х.Китаевой и А.Н.Пенину за плодотворное обсуждение работы. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №02-02-16843), программы «Ведущие научные школы России» (грант №166.2003.02) и Российской федеральной программы «Фундаментальные исследования в области физических наук: развитие методов оптической спектроскопии сверхвысокого временного разрешения».

1. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. *Chem. Rev.*, **100**, 1973 (2000).
2. Ono S.S., Yamamoto S., Yao H., Matsuoka O., Kitamura N. *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 189 (2001).
3. Kirstein S., Mohwald H. *J. Chem. Phys.*, **103** (2), 826 (1995).
4. Spano F.C., Mukamel S. *Phys. Rev. A*, **40** (10), 5783 (1989).
5. Богданов В.Л., Викторова Е.Н., Куля С.В., Спиро А.С. *Письма в ЖЭТФ*, **53** (2), 100 (1991).
6. Марков Р.В., Плеханов А.И., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Орлова Н.А., Шелковников В.В., Волков В.В. *Оптика и спектроскопия*, **85**, 4 (1998).
7. Markov R.V., Plekhanov A.I., Shelkovnikov V.V., Knoester J. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **221**, 529 (2000).
8. Decher G., Mohwald H. *Langmuir*, **9**, 481 (1993).
9. Ariga K., Lvov Yu., Kunitake T. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2224 (1997).
10. Кортунова Е.В. и др. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45** (2), 1 (2003).
11. Мейснер Л.Б., Салтиел С.М. В кн.: *Справочник по лазерам* (М.: Сов. радио, 1978, т. 2, гл. 41, с. 282).
12. Markov R.V., Plekhanov A.I., Shelkovnikov V.V., Knoester J. *Microelectronic Engineering*, **69**, 528 (2003).