

На правах рукописи

Котегов Александр Михайлович

**ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ
КВАДРАТИЧНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
В ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНЕ ПТС**

Специальность 01.04.27 — "Радиофизика"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Челябинск 1996

Работа выполнена в вузовско-академической лаборатории нелинейной оптики Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук и Челябинского государственного технического университета.

Научные руководители: член-корр. РАН Зельдович Б.Я.,
к.ф.-м.н. Чудинов А.Н.

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н. Шандаров С.М.,
к.ф.-м.н. Демин В.В.

Ведущая организация - Институт проблем механики РАН,
г.Москва.

Защита состоится 17 октября 1996 г., в _____ ч., на заседании специализированного совета К.063.53.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук при Томском государственном университете (634010, г.Томск-10, пр.Ленина, 36).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан "___" _____ 199__ г.

Ученый секретарь

совета к.ф.-м.н.

Дейкова

Дейкова Г.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Существуют различные схемы сверхбыстрого нелинейно-оптического преобразования сигналов, которые базируются на явлениях нелинейной оптики, возникающих в материалах с показателем преломления, зависящим от интенсивности света. Для того, чтобы реализовать идеи, положенные в основу таких схем, необходим материал, обладающий одновременно высоким и быстро меняющимся нелинейно-оптическим коэффициентом. Полидиацетилены привлекают к себе внимание как возможный источник материалов, пригодный для указанной цели.

В конце 80-х годов изучение полидиацетиленов превратилось из частного раздела химии полимеров в поистине междисциплинарную сферу интенсивной научно-исследовательской деятельности. Начало всей этой деятельности было положено работой Агравала с сотр. в 1978 году, в которой способность к превращениям в твердой фазе, присущая некоторым замещенным диацетиленам, объясняется протеканием специфической реакции полимеризации. Уникальность этой реакции состоит в том, что она идет внутри совершенной кристаллической решетки, и, будучи контролируемой упаковкой молекул мономера в этой решетке, приводит к образованию монокристаллов соответствующего полимера. Процесс полимеризации представляет собой по сути фазовый переход типа "монокристалл мономера/ монокристалл полимера", и, следовательно, создает беспрецедентную возможность получать

макроскопические и в то же время кристаллографически совершенные кристаллы полимеров.

Макромолекулы полидиацетиленов в кристаллическом состоянии имеют полностью сопряженный и лежащий в одной плоскости углеродный скелет.

Среди многих типов полидиацетиленов бис-*p*-толисульфат гекса 2,4-дин 1,6-диол (ПТС) привлекает к себе значительное внимание прежде всего своими следующими характеристиками. Нерезонансная восприимчивость третьего порядка имеет величину около 10^{-10} ед. СГСЭ на длине волны $\lambda = 1,064 \mu\text{м}$. Время отклика на внешний сигнал лежит в пикосекундном диапазоне.

В данной работе использовались кристаллы полимера ПТС, полученные в результате термической полимеризации.

Все вышеизложенное определяет актуальность выбранной темы исследований.

Цель данной работы заключается в исследовании оптико-электронных свойств полидиацетилена ПТС, а также в разработке возможной модели образования динамической $\delta\chi^{(2)}$ -решетки в центросимметричных органических молекулах типа полидиацетилена ПТС.

Основные научные положения, которые выносятся на защиту, можно сформулировать следующим образом:

1. Величина нерезонансной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ в полидиацетилене ПТС определялась двумя независимыми методами,

и имеет значение

$$\chi^{(3)} = (5,1 \pm 2,1) \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ.}$$

2. Вследствие делокализации электронов π -сопряженных связей полимера при воздействии на кристалл поля с ненулевым средним кубом записывается динамическая $\delta\chi^{(2)}$ -решетка и ее время распада соответствует максвелловскому времени релаксации объемного заряда в приповерхностном слое кристалла полимера.

3. Динамическая $\delta\chi^{(2)}$ -решетка может быть записана в кристалле полидиацетилена ПТС.

4. На динамической $\delta\chi^{(2)}$ -решетке когерентными волнами на частоте ω и 2ω возможен процесс генерации разностной частоты.

5. На динамической решетке квадратичной поляризуемости возможно обращение волнового фронта.

Практическая ценность. Результаты, полученные при исследовании нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ в полидиацетиле ПТС, показали, что этот материал может быть использован в различных нелинейно-оптических схемах как чувствительный элемент.

Результаты, полученные при исследовании записи динамической решетки квадратичной поляризуемости $\delta\chi^{(2)}$ -решетки в полидиацетиле ПТС, могут быть использованы для создания динамических ячеек памяти, а также для создания практически безынерционных оптических переключателей.

Результаты, полученные при исследовании обращения волнового фронта в полидиацетилене ПТС, могут использоваться при создании приборов, для которых важно излучение неискаженного волнового фронта.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на Международной конференции "Органические тонкие пленки для опто-электронных приложений", 5-7 октября, 1993, Торонто, Онтарио, Канада; на XIV Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике КиНО-93, г. Санкт-Петербург; на конференции молодых ученых ИЭФ УрО РАН г. Екатеринбург-1995; а также обсуждались на семинарах ЧГТУ и ИЭФ УрО РАН.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Она содержит 12 рисунков и список цитируемой литературы из 92 наименования. Полный объем диссертации 86 страниц. Выводы формулируются в конце каждой главы.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, формулируются цели и задачи, характеризуется новизна, научная и практическая значимость результатов, перечисляются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дано описание процесса получения образца полидиа-

цетилену ПТС, некоторые его опто-электронные свойства, а также дан обзор работ, касающихся темы данной диссертации.

Во второй главе дано описание экспериментальных установок и результаты исследования по измерению величины нелинейной восприимчивости третьего порядка на длине волны $\lambda = 1,064 \mu\text{м}$ двумя принципиально разными способами: 1. методом дифракции Рамана-Натта и 2. Z-скан методом. Для экспериментов использовался импульсный Nd^{+3} :YAG-лазер с пассивной синхронизацией мод, работавший в режиме выделения пикса. Длительность отдельного пикса не более 50 пс, средняя энергия до 0,1 Дж.

В параграфе 2.1 величина $\chi^{(3)}$ определялась методом дифракции Рамана-Натта. Кроме дифракционных максимумов отмечена и энергетическая перекачка из одного импульса в другой. Аналогичный эксперимент был также проведен и для другого материала (CdS) с известной величиной $\chi^{(3)}$ на частоте ω неодимового лазера. На основе решения системы уравнений связанных волн для полидиацетилену ПТС и для CdS и использования полученной из эксперимента энергетической дифракционной эффективности (соответственно $\eta_{\text{ПТС}} = 28\%$, $\eta_{\text{CdS}} = 0,8\%$), получен следующий результат:

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = (6,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ.}$$

Поляризация падающих пучков при этом была параллельна нитям полимеризации кристалла ПТС. В случае же, когда вектор поляризации падающего лазерного излучения был перпендикулярен нитям полиме-

ризации образца, то никакой дифракции не наблюдалось, что позволило сделать следующий вывод:

$$\chi_{uuuu}^{(3)} < 10^{-11} \text{ ед. СГСЭ.}$$

В параграфе 2.2 величина $\chi^{(3)}$ определялась экспериментально простым однолучевым и в то же время очень чувствительным методом — так называемым в литературе — Z-скан-методом. Из экспериментальных данных получен следующий результат:

$$\chi^{(3)} = (4,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ.}$$

В этом случае вектор поляризации падающей волны также был параллелен направлению нитей полимеризации кристалла ПТС. Когда вектор поляризации падающей волны был перпендикулярен направлению нитей полимеризации, никакого результата это не дало, что подтвердило сделанную выше оценку:

$$\chi_{uuuu}^{(3)} < 10^{-11} \text{ ед. СГСЭ.}$$

Данный метод позволяет определить не только величину $\chi^{(3)}$, но и ее знак. В итоге получено следующее значение $\chi^{(3)}$:

$$\chi^{(3)} = +(4,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ.}$$

Третья глава посвящена наблюдению $\delta\chi^{(2)}$ -решетки в полидиацетилене ПТС.

Поле вида

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(t) \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_\omega \mathbf{r}) + \mathbf{E}(t) \exp(i2\omega t - i\mathbf{k}_{2\omega} \mathbf{r}) + \text{к.с.} \quad (1)$$

обладает в данной точке полярной асимметрией. Она проявляется, в частности, в том, что среднее значение куба этого поля отлично от ну-

ля. Эффекты воздействия такого поля на среду многообразны, например: запись голографических решеток квадратичной поляризуемости в волокнах и стеклах, полярная асимметрия вылета электронов при интерференции процессов одно- и двухфотонной ионизации.

В данной главе сообщаются экспериментальные результаты по воздействию таких полей на монокристалл полидиацетилен ПТС, которые указывают на запись решетки

$$\delta\chi^{(2)} = \beta E_{2\omega}^* E_{\omega}^2 \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) + \text{к.с.} \quad (2)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{2\omega} - 2\mathbf{k}_{\omega}$ - вектор этой решетки. Рассматривается экспериментальная установка, которая позволяет сфокусировать пространственно и временно когерентные пучки лазерного излучения на частоте ω и 2ω , где $\lambda_{\omega} = 1,064 \mu\text{м}$ на кристалле-полимере ПТС. Поляризации этих пучков были параллельны нитям полимеризации, излучение на частоте 2ω падало нормально на кристалл ПТС, а на частоте ω — под небольшим углом к нему $\theta \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{rad}$:

Экспериментальная зависимость углового распределения интенсивности дифрагировавшего излучения представляет собой ассимметричное распределение пиков интенсивности на частоте ω относительно направления распространения волны на частоте 2ω в отрицательные углы. При измерении данной зависимости мы контролировали дифракцию на частоте 2ω путем замены интерференционного светофильтра на фотодиоде. Следует отметить, что за исключением слабого рассеяния в нулевой порядок, дифракция на частоте 2ω ни в какой другой угол не

наблюдалась. Полимерный кристалл ПТС на длине волны второй гармоники неодимового лазера имеет коэффициент поглощения, равный $\approx 10^{+5} \text{ см}^{-1}$. Поэтому, если и есть какое-либо рассеяние на частоте 2ω , то оно будет полностью поглощаться в толще кристалла. На частоте ω поглощение было менее 1%.

Для объяснения полученной экспериментальной зависимости рассмотрен следующий механизм образования дифрагировавших волн в углы $-\theta, \dots, -5\theta$. Одновременное освещение образца когерентными волнами на частоте ω и 2ω может приводить к решетке квадратичной нелинейной поляризуемости

$$\delta\chi^{(2)} = \beta \cdot E_{2\omega}^* E_{\omega}^2 \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) + \text{к.с.} \quad (3)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{2\omega} - 2\mathbf{k}_{\omega}$ - вектор решетки. На этой решетке происходит генерация разностной частоты:

$$E(\omega; 2\omega, \omega) \approx |E(2\omega)|^2 |E(\omega)|^2 (\beta E^*(\omega) + \beta^* E(\omega)). \quad (4)$$

Очевидно, что условие фазового синхронизма выполняется автоматически.

Волна разностной частоты $E(\omega; 2\omega, \omega)$ рассеивается на $\delta\chi^{(2)}$ -решетке. Вектор решетки наклонен таким образом, что расстройка волнового вектора в направлении -3θ меньше, чем в направлении $+\theta$, поэтому в положительные углы рассеяние не происходит. Рассеяние на векторе решетки $2\mathbf{q}$ приводит к появлению волны в направлении -5θ . Расстройка волнового вектора еще меньше. В направлении же $+3\theta$

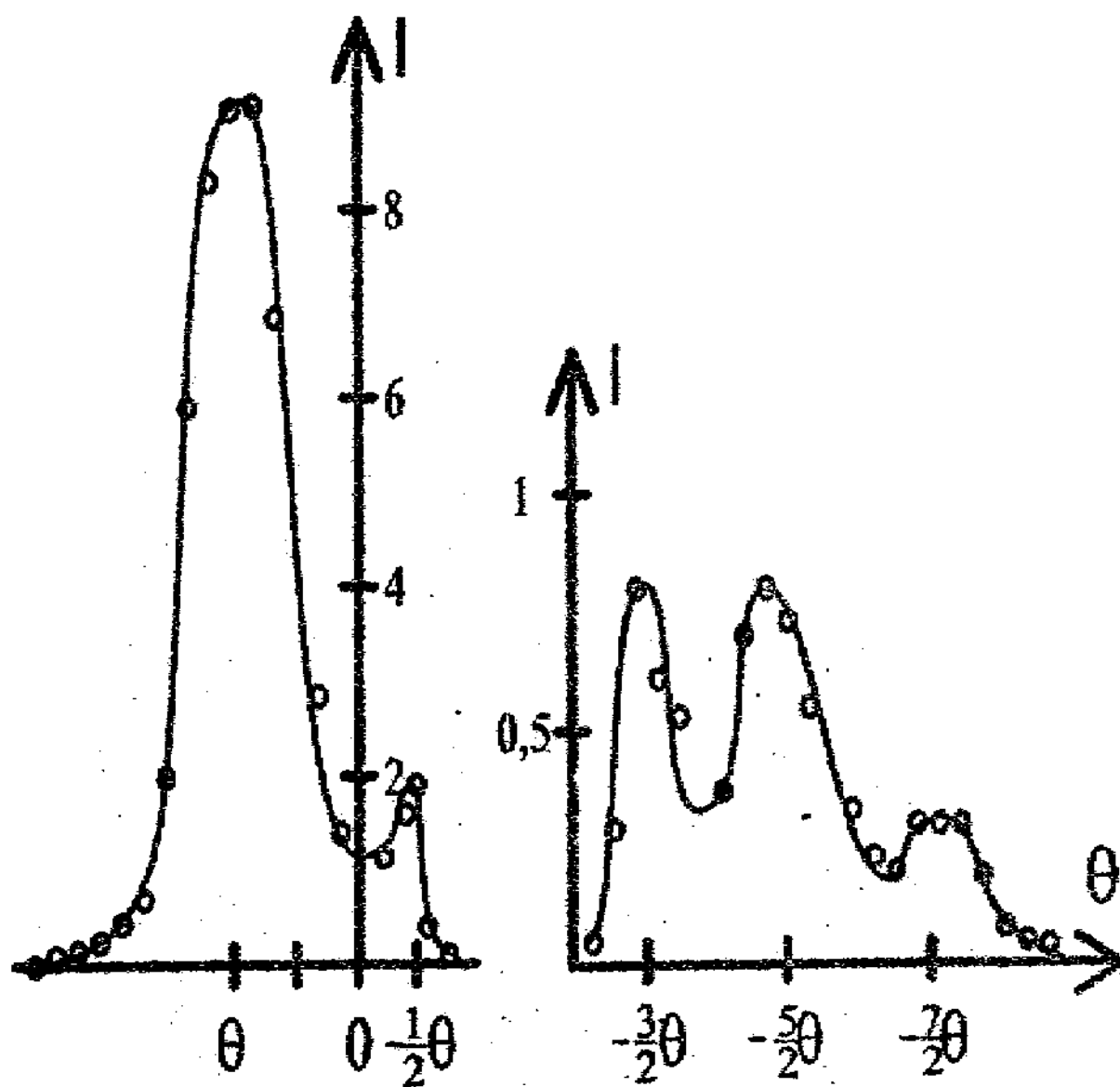


Рис. 1. Экспериментальная зависимость углового распределения интенсивности дифрагировавшего излучения на частоте ω

расстройка увеличивается, что приводит к резкому уменьшению интенсивности рассеянной волны.

Данный механизм не объясняет появление волны на частоте ω в направлении $-\theta$. С другой стороны, интенсивность рассеянного сигнала в этом направлении линейным образом зависела от интенсивности падающего пучка на частоте ω . Следует заметить, что в направлении $-\theta$ может генерироваться разностная частота на квадрупольном механизме. В этом случае интенсивность сигнала будет линейно зависеть от интенсивности входного сигнала на частоте ω .

Суммируя сказанное, можно считать, что в кристалле ПТС на передней грани генерируется волна разностной частоты в направлении $-\theta$. Одновременное освещение кристалла электромагнитным полем (1) приводит к появлению $\delta\chi^{(2)}$ -решетки, на которой происходит рассеяние волны разностной частоты. Рассеяние в положительные углы менее вероятно, чем в отрицательные. Следует отметить, что в эксперименте мы смогли обнаружить рассеяное излучение на частоте ω при углах наблюдения больше чем -9θ .

Таким образом, в кристалле ПТС экспериментально осуществлена запись динамической решетки квадратичной поряризумости, природа которой пока не ясна.

В четвертой главе обсуждаются экспериментальные результаты по обращению волнового фронта в полидиаметилеене.

Так как нелинейность полимера полидиаметилеена ПТС достаточ-

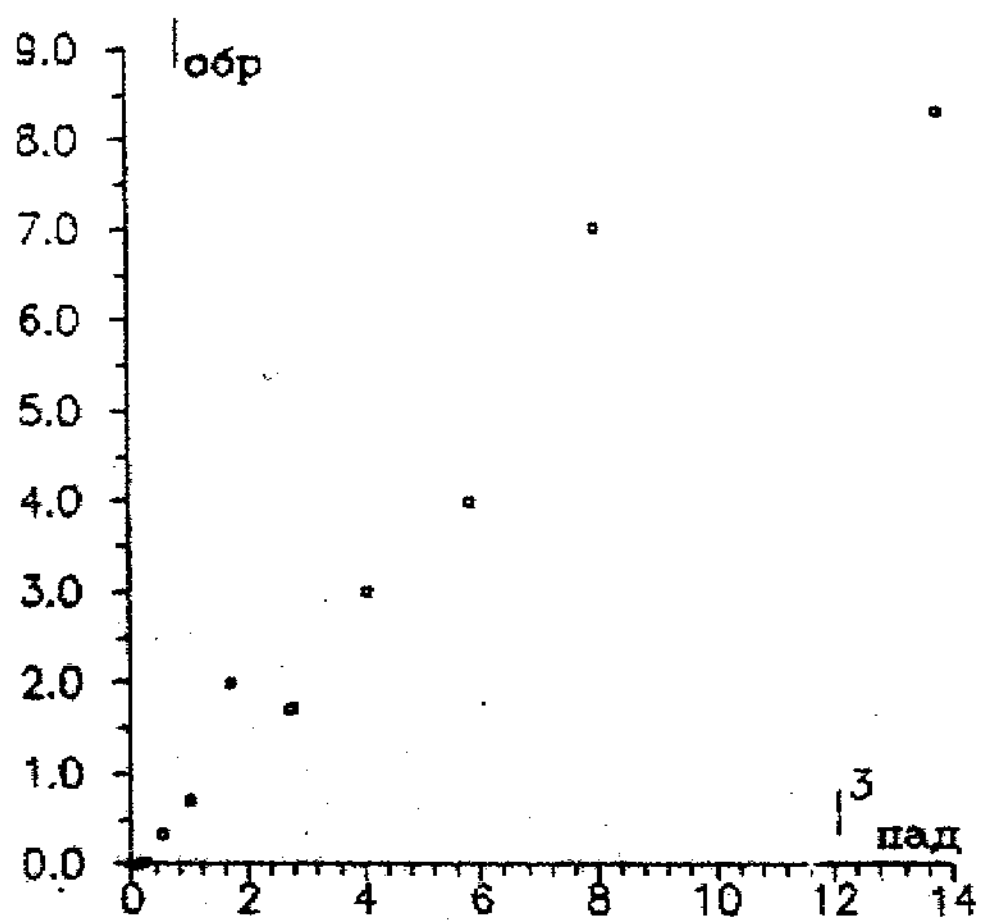


Рис. 2. Экспериментальная зависимость отраженного сигнала на частоте от куба интенсивности накачки на частоте ω

но быстрая ($< 1\text{ps}$), т.е. вариации восприимчивости второго порядка могут отслеживать мгновенное (в пределах доли светового периода) значение куба поля, был поставлен эксперимент по обращению волнового фронта следующим параметрическим методом. На кристалл полимера ПТС падает нормально волна на частоте 2ω ($\lambda = 0,532\mu\text{m}$) и под небольшим углом волна на частоте ($\lambda = 1,064\mu\text{m}$), тогда в приповерхностном слое (не более $1\mu\text{m}$) записывается $\delta\chi^{(2)}$ -решетка. На этой решетке генерируется волна разностной частоты, которая, отражаясь от внутренней поверхности кристалла ПТС, "считывает" эту $\delta\chi^{(2)}$ -решетку, образуя обращенную волну:

$$E_{\omega}^{\text{обп}} = \beta \cdot |E_{2\omega}|^2 |E_{\omega}|^2 E_{\omega}^* \quad (5)$$

Интенсивность обращенной волны будет пропорциональна кубу интенсивности записываемого поля на частоте ω .

Экспериментальная зависимость интенсивности обращенного сигнала на частоте ω от куба интенсивности накачки на частоте ω представлена на рис. 1. Результат эксперимента по обращению волнового фронта служит доказательством записи именно динамической $\delta\chi^{(2)}$ -решетки в полидиалетилене ПТС. Кроме того, результаты этого эксперимента позволили оценить верхнюю границу времени жизни динамической $\delta\chi^{(2)}$ -решетки в полидиалетилене ПТС. Оно, по крайней мере, меньше 50ps .

В Заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Впервые величина нерезонансной кубической восприимчивости

$\chi^{(3)}$ была определена двумя независимыми методами на одном и том же образце полидиацетилене ПТС.

2. Впервые были записаны динамические $\delta\chi^{(2)}$ -решетки в кристалле полимера ПТС.

3. Предложен механизм записи в полидиацетилене ПТС электростатического поля вида

$$E = \text{const} \cdot \langle E(EE) \rangle$$

4. Впервые обнаружено обращение волнового фронта в полимере полидиацетилене ПТС. Результат позволил оценить время жизни динамической $\delta\chi^{(2)}$ -решетки.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Г.А. Виноградов, Б.Я. Зельдович, А.М. Котегов, А.Н. Чудинов, Динамические решетки квадратичной поляризуемости в полидиацетилене ПТС, Письма в ЖЭТФ, 1992, т.56, п.7, стр. 336-339.

2. A.N. Chudinov, A.M. Varabash, A.M. Kotegov, A.V. Postnikov, G.A. Vinogradov, B.Ya. Zel'dovich, Observation of $\chi^{(2)}$ -gratings in PDA: bulk monocrystalline PTS and Langmuir-Blodgett films of 11/8 acid, Organic thin Films for photonic applications, Conference in Toronto, Ontario, Canada, 1993, WD29-1, p.163.

3. Г.А. Виноградов, Б.Я. Зельдович, А.М. Котегов, А.Н. Чудинов, Измерение кубической нелинейности в полидиацетилене ПТС методом

дифракции Рамана-Натта, Письма в ЖТФ, 1992, в.18, п.12, стр.22-25.

4. А.М. Барабаш, Г.А. Виноградов, Б.Я. Зельдович, А.М. Котегов, А.Н. Чудинов, Конференция по когерентной и нелинейной оптике, Санкт-Петербург, 1993.

5. A.N. Chudinov, A.M. Kotegov, The dynamic grating of second order polarizability and optical phase conjugation in the PTS-polydiacetylene, 28-EGAS Conference, Graz, Austria, 1996, WA20-4, p.361.

6. А.М. Котегов, А.Н. Чудинов, Обращение волнового фронта в полидиацетилене ПТС. Квантовая электроника. В редакции.

Издательство Челябинского
государственного технического университета

ЛР № 020364 от 20.01.92. Подписано в печать 10.09.96. Формат
60x84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ.л. 0,93. Уч.-изд.л.0,52.
Тираж 100 экз. Заказ 193/466.

УОП издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В. И. Ленина, 76.