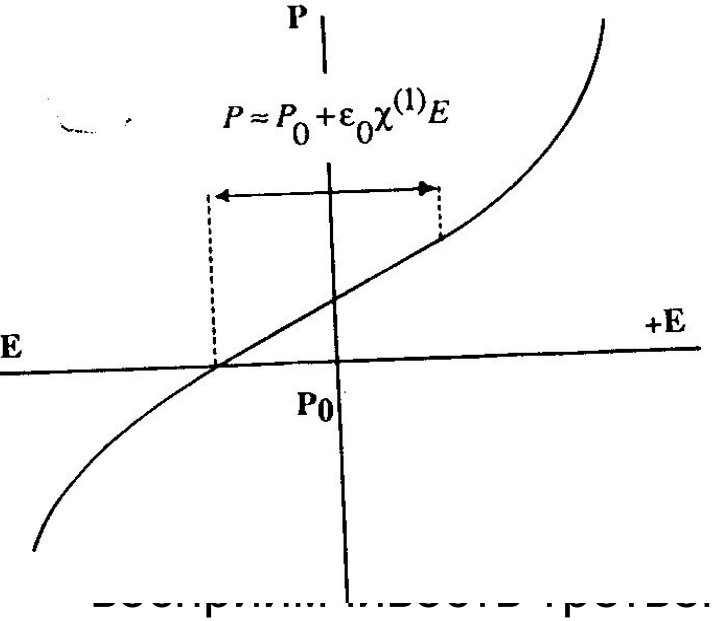
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Для современной оптоэлектроники кроме существующих сейчас мощных источников света необходимы материалы, обрабатывающие световую информацию. Для модуляции фазы или амплитуды света необходимо модулировать коэффициент преломления материала. Для этого используются материалы с нелинейными оптическими свойствами. Причины больших нелинейных оптических восприимчивостей в органических материалах лежит в большой поляризуемости облака **π**-электронов в сопряженных системах. Большое смещение заряда при малых приложенных полях приводит к нелинейному отклику, а следовательно, и к модуляции коэффициента преломления. Кроме того, индуцированная таким образом поляризация, будучи чисто электронной по природе, имеет время ответа порядка или меньше одной фемптосекунды.

Кроме нелинейно оптических, существуют органические фоторефрактивные материалы, которые используются для записи оптического изображения в голографии. Органические материалы, обладающие фотохромными свойствами, могут быть использованы для записи информации или как оптические триггеры.

. Органические материалы с нелинейными оптическими свойствами



оризацией и приложенным полем в нелинейной
а линейная часть зависимости P(E).

При взаимодействии сильного светового
мость между поляризацией среды
ощего светового поля не описывается
ектродинамики, появляется нелинейная связь
еских явлений можно проводить разложением
малому параметру $E/E_0<1$.

где $\chi^{(1)}$- линейная восприимчивость, $\chi^{(2)}$-
ость второго порядка, $\chi^{(3)}$- нелинейная
восприимчивость третьего порядка.

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \ldots$$

Соотношение между поляризацией и приложенным полем в нелинейной среде. В середине показана линейная часть зависимости P(E).

Для достаточно мощных источников – лазеры мощностью 10^{10}Вт/см^2 - ***I~E²,*** поле световой волны E~10^8В/см, что сравнимо с внутримолекулярным полем.

Рассмотрим меняющееся во времени поле световой волны $\mathbf{E(t)=E_0\cos(\omega t)}$. Компонента поляризации материала возникающая во втором члене выражения может быть выражена следующим образом

$$\mathbf{P_{(2}=1/2\varepsilon_0(\chi(2)E_0^2+\chi^{(2)}E_0^2\cos(2\omega t))}$$

Видно, что поляризация имеет одну постоянную компоненту и одну на частоте 2ω. Это результируется в удвоении частоты падающего света после прохождения через материал (генерация второй гармоники) и в появлении постоянного электрического поля (эффект выпрямления света).

Для применений наиболее важным оказывается возникающий в этом случае линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса). Если образец облучается лазером и к нему приложено постоянное или слабо меняющееся электрическое поле E(0), результирующая поляризация может быть записана в виде:

$$\mathbf{P_{(2}=2\varepsilon_0\chi^{(2)}E_0\cos(\omega t)E(0)}$$

Видно, что появляется линейная зависимость между поляризацией и постоянным электрическим полем. Для описания этого эффекта часто пользуются электрооптическим коэффициентом – r, который может быть выражен через *χ(2)*следующим образом: *χ(2)=n4r/2.* **Поскольку *χ(2)* является тензором 3 ранга, он не равен нулю только в нецентросимметричных средах**.

Эффекты третьего порядка - более слабые по сравнению с эффектами второго порядка, они получаются при разложении 3-го члена в выр.

$$P_{(3}=3/4\chi(^{3)}E_0^{\,2}\ E_0\cos(\omega t)+\chi(3)\ E_0^{\,2}/4E_0\ \cos(3\omega t))$$

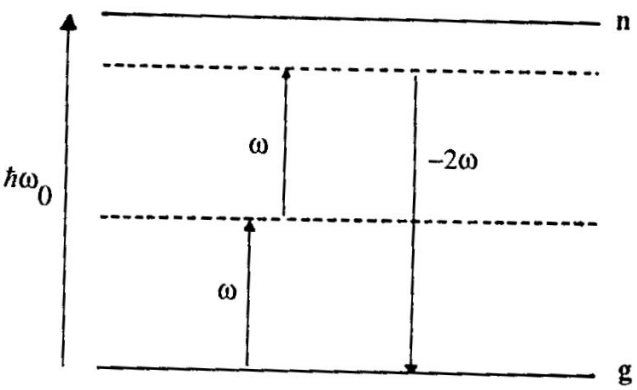
Эти эффекты связаны с утроением частоты (генерация третьей гармоники) и с изменением коэффициента преломления, который можно записать следующим образом: $n=n_0+\Delta nI$, где I–интенсивность света, $\Delta n=\chi^{(3)}/n_0^{\,2}c\varepsilon_0$ -изменение коэффициента преломления. Это означает, что с помощью данного эффекта можно управлять светом с помощью света, т.е. использовать такие среды для полностью оптического компьютера.

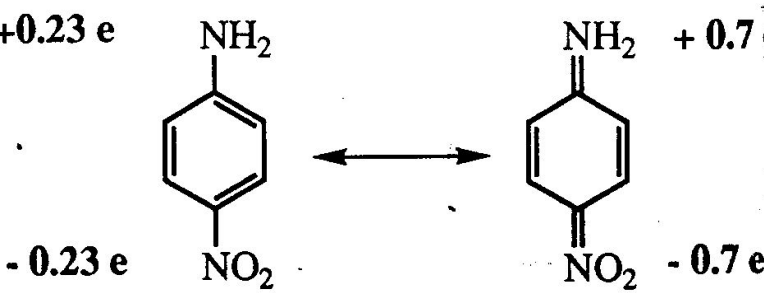
Следующий вопрос – о микроскопической природе нелинейности или как построить среду с оптической нелинейностью на молекулярном уровне. Каждая молекула может рассматриваться как отдельный источник нелинейной поляризации, и, если расстояние между молекулами значительно меньше длины волны падающего света, то обьемный нелинейный коэффициент может рассматриваться как сумма молекулярных коэффициентов с некоторой коррекцией (F), учитывающей взаимную ориентацию молекул. Так, обьемные значения нелинейных коэффициентов **χ(2) и χ(3)** могут быть выражены через соответствующие молекулярные коэффициенты **β и γ.**

$$\chi^{(2)}=N\beta F \qquad\qquad \chi^{(3)}=N\gamma F$$

- Каковы рецепты для получения больших нелинейных молекулярных восприимчивостей β и γ? Из теории для двухуровненвой модели молекулы (основное состояние-g , возбужденное -n) следует, что величина β зависит от силы осциллятора (f) перехода g-n, частота hω0, и от изменения дипольного момента при переходе из основного состояния в возбужденное - Δμ. Учитывая члены, связанные с частотной дисперсией (насколько близка падающая частота к ω0) было получено следующее выражение для β:

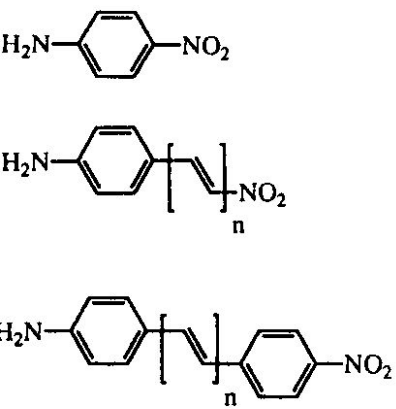
$$\beta(-2\omega;\omega,\omega)=\frac{3e^2h^3}{2m}\frac{\omega_0 f\Delta\mu}{\left[(h\varpi_0)^2-(h\varpi)^2\right]\left[(h\varpi_0)^2-(2h\varpi)^2\right]}$$





Донором здесь является NH_2 группа, акцептором – NO_2 группа, обе группы связаны сопряженной углеродной системой (здесь-ароматическим кольцом). Структура молекулы показана на рис. для основного и возбужденного состояний, также показана степень переноса заряда от донора к акцептору в основном и возбужденном состоянии.

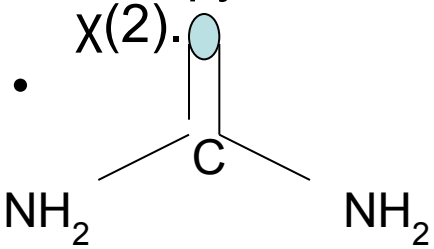
Примером молекулы, широко используемой для нелинейной оптики) может служить донорно-акцепторная молекула – паранитроанилин (p-NA). Донором здесь является NH_2 группа, акцептором – NO_2 группа обе группы связаны сопряженной углеродной системой (здесь-ароматическим кольцом). Структура молекулы показана на рис. для основного и возбужденного состояний, также показана степень переноса заряда от донора к акцептору в основном и возбужденном состоянии.



1	
$n = 1$	5.2
$n = 2$	11
$n = 3$	17
$n = 1$	5.5
$n = 2$	9.2
$n = 3$	15
$n = 4$	20

Дизайн молекул с большими значениями β заключается в подборе наиболее сильных доноров -NH_2, -$N(CH3)_2$ и акцепторных- CN, NO_2 групп, и в увеличении длины сопряженной связи между молекулами. Последний эффект проиллюстрирован в таблице, n-число сопряженных звеньев.

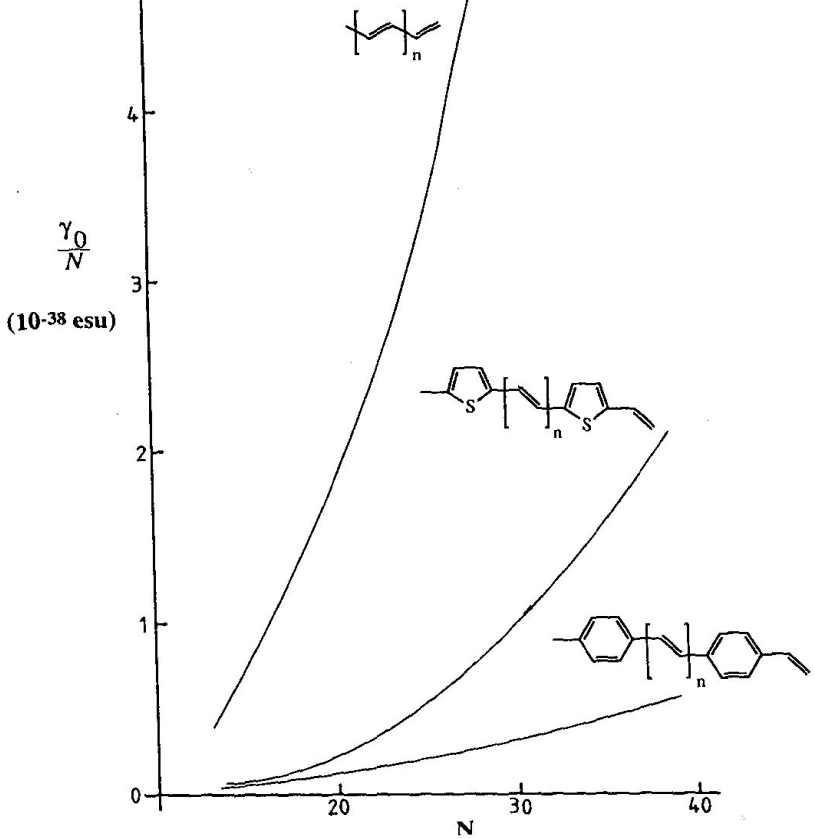
заключается в подборе
значениями β заключается в подбор
и акцепторных- CN, NO_2
наиболее сильных доноров -NH_2,
связи между молекулами.
-$N(CH3)_2$ и акцепторных- CN, NO_2
блице, n-число сопряженных

- Как перейти от таких дипольных молекул к обьемному материалу с большой нелинейной поляризуемостью χ(2)? Проблема состоит в том, что при кристаллизации в большинстве случаев дипольные молекулы выстраиваются так, чтобы их дипольные моменты были направлены противоположно. В этом случае результирующая оптическая поляризуемость близка к нулю. Существует, однако, несколько способов решения данной проблемы. Один из них – нанесение тонких упорядоченных молекулярных слоев методом Лэнгмюра-Блоджетт), при этом мономолекулярные слои наносятся последоваательно, так, чтобы дипольные моменты молекул были направлены в одну сторону. Исключение-кристаллы мочевины (молекулы мочевины обладают квадрупольным моментом) которые обнаруживают большое значение χ(2).
- 

- Другой способ состоит в получении так называемых поляризованных полимеров.
- Полярные донороно-акцепторные молекулы внедряются в полимерную матрицу (их содержание может достигать 20-30 весовых процентов). Чтобы получить необходимую нецентросимметричную среду, полимер нагревается до температуры стеклования и прикладывается электрическое поле для параллельного выстраивания диполей. После быстрого охлаждения диполи остаются в замороженном состоянии. Если поляризующее электрическое поле Ez прикладывалось в направлении Z, то усредненную обьемную нелинейную восприимчивость можно записать следующим образом:

$$\chi^{(2)}{}_{zzz} \approx \frac{NF\beta_{zzz}\mu_z E_z}{5kT}$$

  – где μ — дипольный момент молекул, T — температура стеклования.
- Материалы с большой нелинейностью χ(2) используются в электро-оптических волноводах и для генерации второй гармоники.



Материалы с χ(3) используются как полностью оптические модуляторы и волноводные оптические ответвители. Несмотря на то, что сами значения нелинейностей,, еще не достаточно велики преимуществом органики являются малые коэффициенты поглощения при работе в нерезонансной области спектра и очень малые времена ответа.

- оптическая нелинейность 3-го порядка не требует ассиметрии структуры. Основное правило для синтеза молекул с большой молекулярной поляризуемостью **γ** заключается в создании легко поляризуемого одномерного облака зарядов. Это прежде всего относится к π-сопряженным молекулам. Соотношение между длиной сопряжения **L** (длиной делокализации **π**-электронов) и величиной **γ** рассматривалось с помощью различных теорий, в случае модели свободных электронов было получено следующее соотношение:

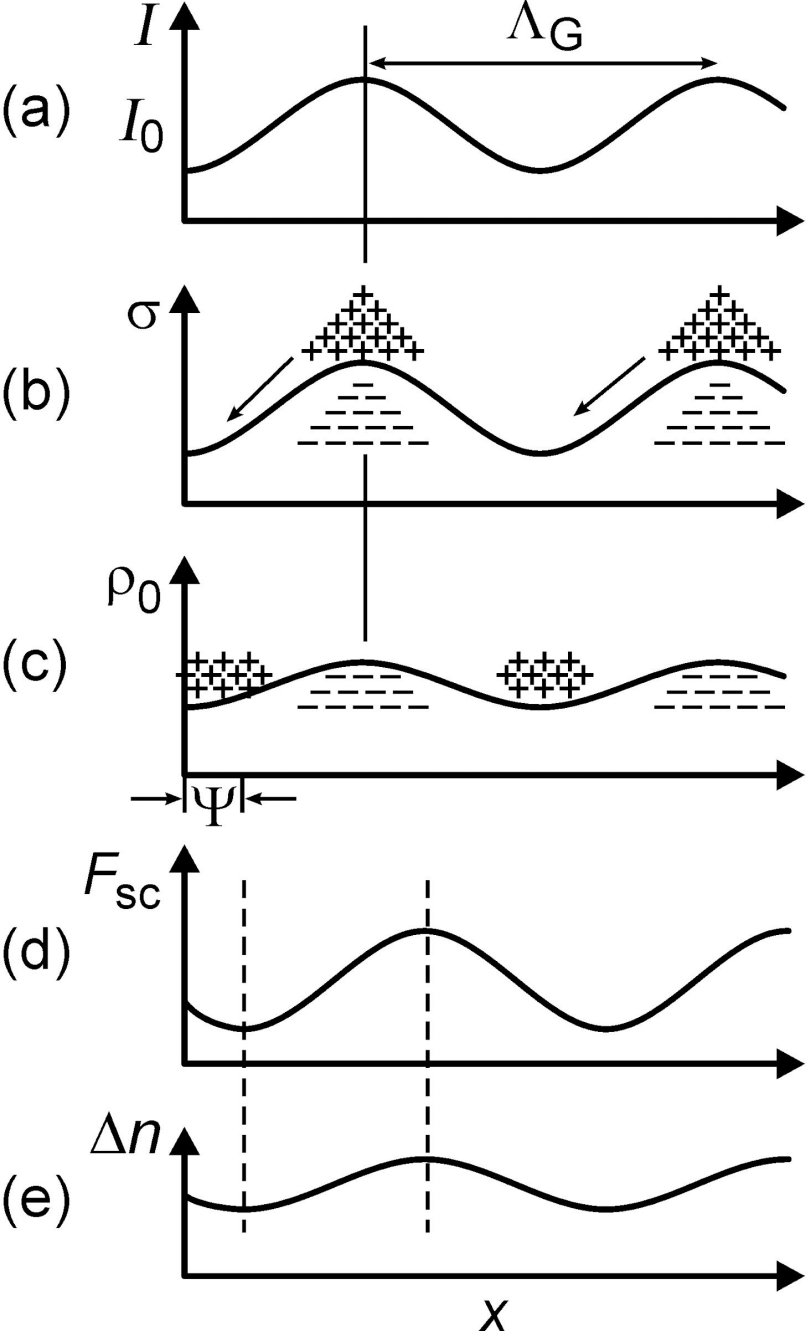
$$\gamma = L^5 e^4 / a(h\omega)^3$$

- где *a* — постоянная решетки, *ω0* — резонансная частота.
- Такое сильное увеличение γ с ростом длины цепи действительно наблюдалось в полимерах (например, в полидиацетилене) максимальное значение наблюдалось при числе углеродных атомов (N) около 50, затем наступало насыщение. На рис.9.3. показана зависимость γ(N) для различных полимеров. Видно, что присутствие бензольных колец в цепи сопряжения уменьшает нелинейную поляризуемость, что связано с большей локализацией **π**-электронов.

Фоторефрактивные органические материалы

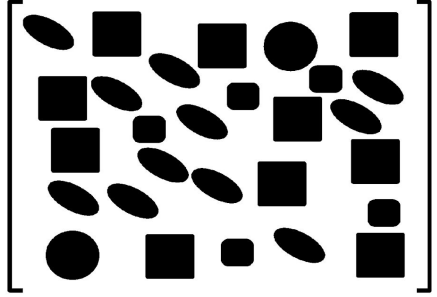
Фоторефрактивный (ФР) эффект – индуцированная светом пространственная модуляция коэффициента преломления материала **-n.** Такая пространственная модуляция может быть получена в виде оптической решетки или картины интерференции, полученной на образце от двух лазерных пучков (в дальнейшем – записывающих пучков). В местах наибольшей освещенности происходит изменение **n**. Информация, записанная на образце, может быть прочитана с помощью третьего пучка, дифрагированного от оптической решетки. В отличие от нелинейных оптических сред, требующих для работы мегаваттные мощности световой накачки, ФР эффект работает при милли или даже микроваттах.

Ранее ФР эффект исследовался только в неорганических кристаллах, которые достаточно трудно вырастить и приготовить нужные образцы ($LiNbO_3$), в этих материалах модуляция **n** возникала за счет линейного электрооптического эффекта и фотопроводимости., в настоящее время появились высокоэффективные ФР полимерные материалы с низкой температурой стеклования Tg, в которых модуляция **n** усиливается за счет ориентационных эффектов. Эти эффекты позволяют молекулам хромофора ориентироваться при комнатной температуре в направлении внутреннего поля. После записи голограммы ориентация молекул также оказывается модулированной, что усиливает электрооптический эффект и модуляцию **n**.



ешетку;
а) два лазерных пучка образуют дифракционную решетку;
б) полученная в результате генерации плотность зарядов;
с) распределение заряда после захвата на ловушки;
д) возникшее поле пространственного заряда;
е) изменение к-та преломления.

Приме
являет
остал



композиционный полимер

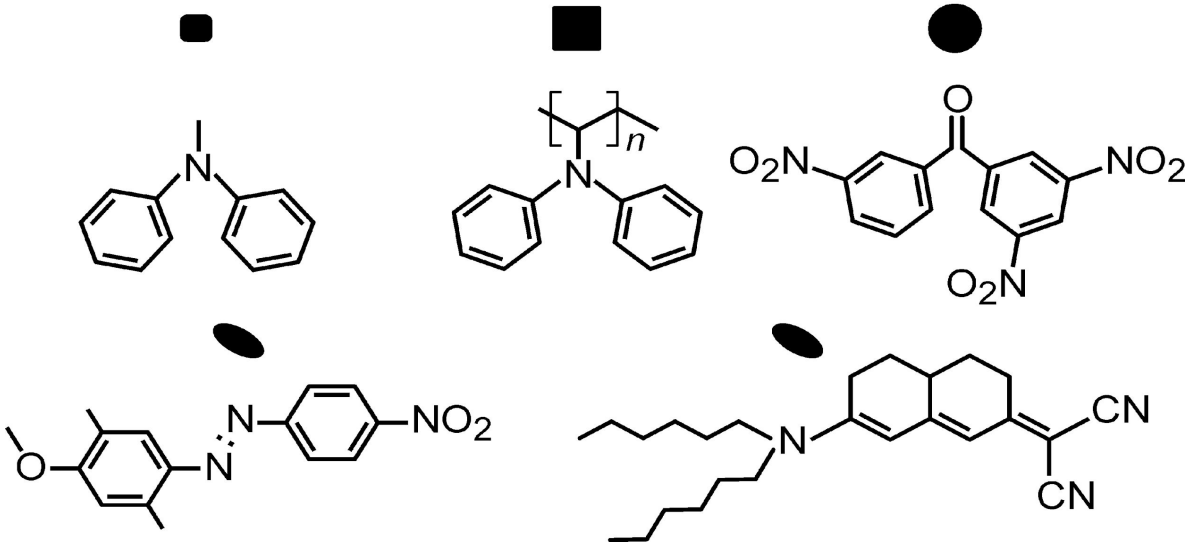
Хромофор

Фотопроводник

Сенсибилизатор

Пластификатор

бозол,
ФР эффект.



Пример композитного ФР полимера, матрицей является фотопроводящий полимер – поливинилкарбозол, остальные молекулы – компоненты, усиливающие ФР эффект.

Фотохромные органические материалы

К фотохромным (ФХ) относятся молекулярные материалы, изменяющие свои свойства (спектр поглощения и в отдельных случаях проводимость) под действием освещения. Они могут применяться для оптической обработки и хранения информации. В общем виде фотохромная реакция для отдельной молекулы выглядит таким образом:

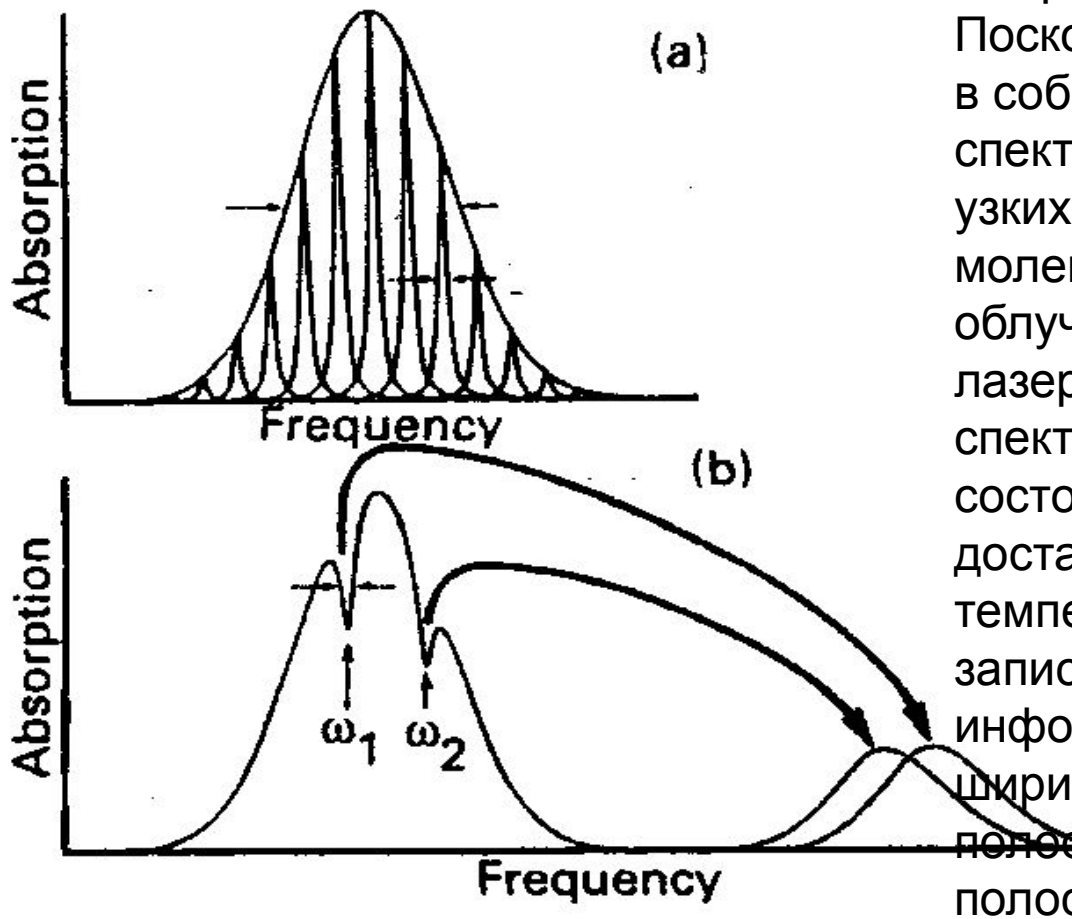
$$A \underset{h\nu_1, \Delta}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} B$$

hv (для органики эта энергия часто находится в ультрафиолетовом диапазоне), $h\nu_1$, находящимся вблизи пика поглощения молекулы В (часто это видимый диапазон спектра).

В настоящее время функции хранения и записи информации выполняют магнитно-оптические диски, которые способны записывать 10^8бт/см2. Если для этих целей использовать пленку, содержащую ФХ молекулы плотность записи информации может быть увеличена до 10^{10}бт/см2 за счет перехода в УФ область спектра). Кроме того, в органической пленке можно разместить несколько типов ФХ молекул с разными спектрами поглощения, при этом с помощью различных лазеров можно

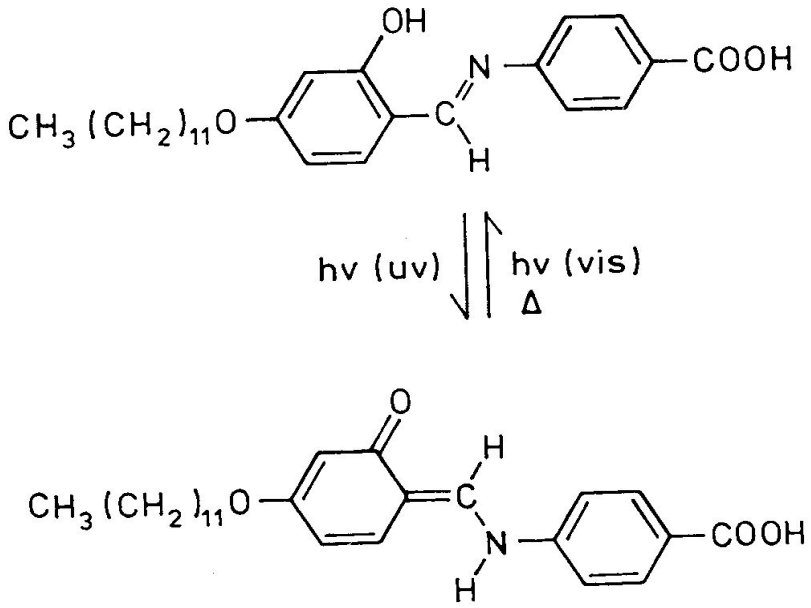
Другая техника для применения ФХ материалов в области хранения информации – техника **«спектрального выжигания дыр»**

позволяет записывать более чем 10^{12}бт/см^2

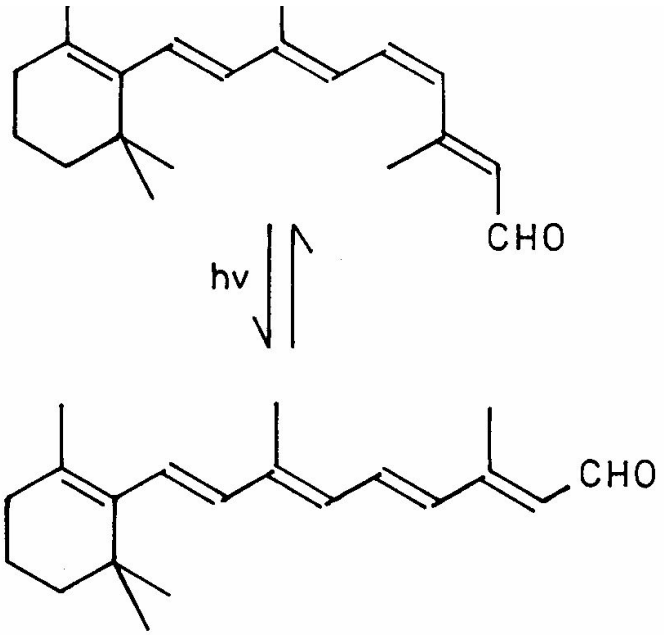


Молекулы красителя добавляются в аморфную полимерную матрицу. Поскольку каждая молекула находится в собственном микроокружении, весь спектр поглощения пленки состоит из узких полос поглощения от каждой молекулы. Если такую пленку облучить светом монохроматичного лазера в соответствующем месте спектра образуется дыра, Это состояние может сохраняться достаточно долго при низкой температуре. Увеличение емкости записанной таким способом информации равно отношению ширины неоднородно уширенной полосы к ширине молекулярной полосы поглощения (при 77К это отношение равно 100 при 1К ~10^6)

Как микроскопически устроены ФХ молекулы? Существует 6 классов таких молекул, определяемых 6 механизмами перехода из А состояния в В. К ним относятся: перемещение водородной связи, диссоциация, димеризация, цис-транс изомеризация, циклизация, перенос заряда.



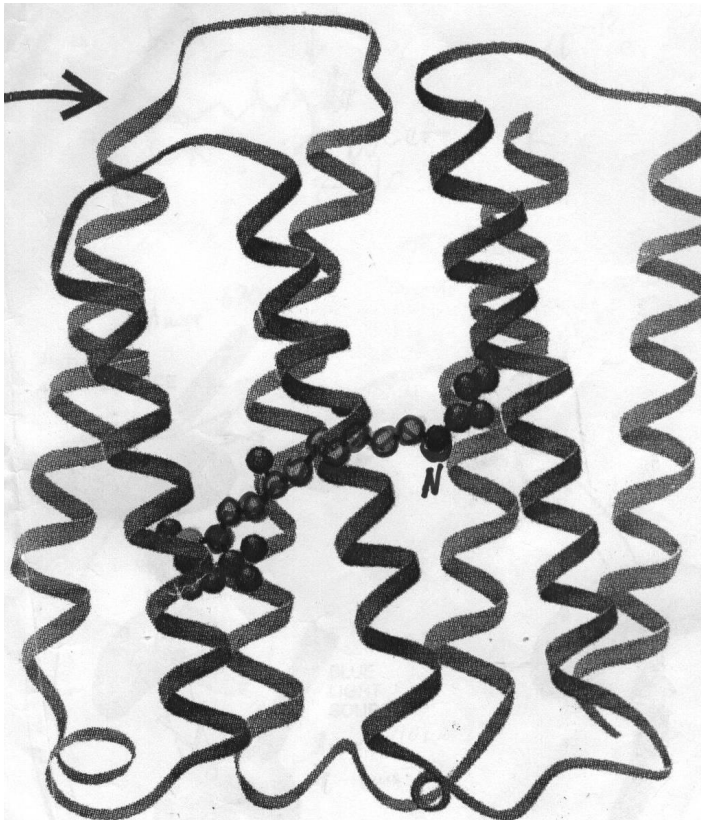
Переключение водородной связи



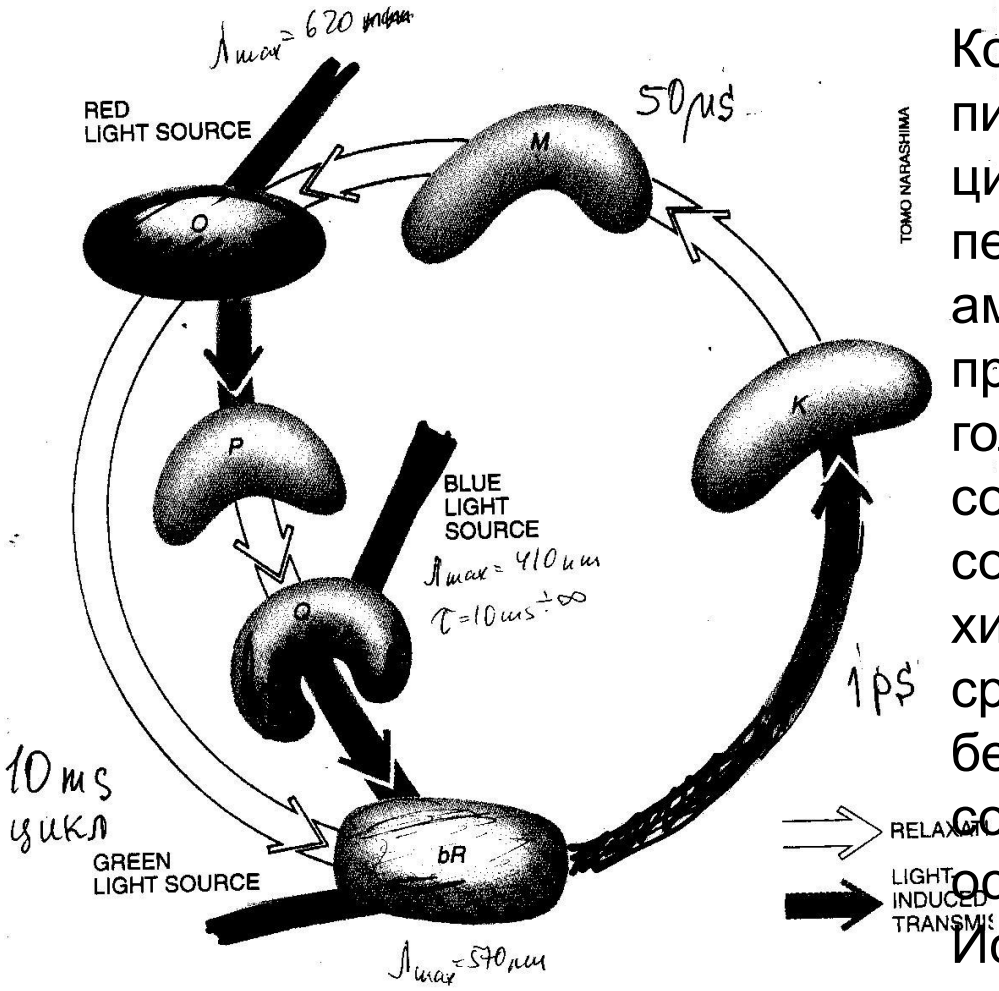
Переход из цис-формы в транс-форму в 11-цис-ретиналь

Переход под действием света из цис в транс форму в молекуле 11-цис-ретиналь происходит в нашем глазу, а также в протеине (бактериородопсин) некоторых бактерий. Этот переход запускает сложный процесс в родопсиновом протеине, заканчивающийся нервным импульсом, переданным в мозг. После завершения цикла молекула возвращается в исходное цис-состояние.

и связанных с ним аминокислот. Поглощение кванта света хромофором вызывает в нем переход от **цис к транс форме** и затем серию химических преобразований. В результате протеин выталкивает протон на внешнюю сторону клетки, т.е. происходит превращение световой энергии в жизненную энергию. Весь цикл занимает 10 мсек, затем протеин возвращается в исходное состояние. В течение цикла БР меняет цвет- это связано с изменением окружения хромофора.



бактериородопсин (БР) состоит из хромофора (транс – ретиналь) и связанных с ним аминокислот. Поглощение кванта света хромофором вызывает в нем переход от **цис к транс форме** и затем серию химических преобразований. В результате протеин выталкивает протон на внешнюю сторону клетки, т. е. происходит превращение световой энергии в жизненную энергию. Весь цикл занимает 10 мсек, затем протеин возвращается в исходное состояние. В течение цикла БР меняет цвет- это связано с изменением окружения хромофора.



Q состояния зависит от температуры, химического состава окружающей среды и меняется о сотен мсек до бесконечности, возврат в исходное состояние осуществляется освещением голубым светом. Используя эти свойства можно изготовить куб содержащий молекулы БР для трехмерной записи информации. Прозрачные пленки БР в матрице из полиметилметакрилата используются для записи голограмм

Когда хромофор поглощает свет за 1 пикосек происходит переход транс – цис (состояние К). Далее хромофор передает положительный заряд аминокислоте протеина, при этом происходит сначала красный потом голубой сдвиг спектра (Р и Q состояния). Время релаксации Q состояния зависит от температуры, химического состава окружающей среды и меняется о сотен мсек до бесконечности, возврат в исходное состояние осуществляется освещением голубым светом. Используя эти свойства можно изготовить куб содержащий молекулы БР для трехмерной записи информации. Прозрачные пленки БР в матрице из полиметилметакрилата используются для записи голограмм