

## Исследование нелинейной оптической восприимчивости второго порядка в кристаллических молекулярных соединениях группы халконов

© Н.В. Агринская, В.В. Кудрявцев\*, В.А. Лукошкин, Г.И. Носова\*, Н.А. Соловская\*, А.В. Якиманский\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Nina.Agrins@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 1999 г.)

Методом генерации второй гармоники (ГВГ) на длине волны  $1.06 \mu\text{m}$  исследована нелинейная оптическая восприимчивость второго порядка в поликристаллических молекулярных материалах, относящихся к группе халконов. Часть из исследованных соединений обладает большой нелинейной активностью и прозрачна в синей области спектра. Измеренная величина макроскопической нелинейной поляризуемости  $\chi^2$  сравнивалась с расчетными значениями  $\beta$ -тензора молекулярной поляризуемости второго порядка. Показано, что наблюдаемая в отдельных халконовых соединениях большая нелинейная оптическая поляризуемость связана с типом кристаллической симметрии.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию органических материалов как кристаллических, так и полимерных, с нелинейными оптическими свойствами, необходимыми для создания различных оптоэлектрических устройств (электрооптических модуляторов, оптических переключателей, приборов для преобразования оптических частот и др.) [1]. Однако до сих пор нет ясных представлений о вкладе химической структуры молекулы в эффективность нелинейной оптической поляризуемости второго порядка  $\chi^2$ . Это в свою очередь затрудняет направленный синтез новых материалов с оптимальной молекулярной и надмолекулярной структурами для использования в приборах нелинейной оптики. Известно, что большие значения  $\beta$ -тензора молекулярной поляризуемости второго порядка могут наблюдаться в молекулах с протяженной системой  $\pi$ -электронов, имеющих донорные и акцепторные заместители. Кроме того, для проявления объемной поляризуемости  $\chi^2$  необходима нецентросимметричная надмолекулярная организация системы: нецентросимметричные кристаллы или поляризация молекул сильным электрическим полем в некой полимерной матрице. Однако в большом числе случаев молекулы органических веществ кристаллизуются неоптимальным образом для проявления большой объемной поляризуемости  $\chi^2$ : полярные молекулы с большим дипольным моментом стремятся образовывать антипараллельные структуры и нецентросимметричная кристаллизация может быть нарушена агрегацией диполей. Поэтому более перспективным выглядит второй путь: поляризация в электрическом поле находящихся в полимерной матрице молекул, обладающих большим дипольным моментом и большой молекулярной поляризуемостью второго порядка. В этом случае соотношение между объемной и молекулярной поляризуемостями выглядит

следующим образом:

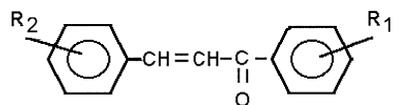
$$\chi^{(2)} \approx CN(\beta\mu E/kT),$$

где  $N$  — концентрация молекул хромофора,  $\mu$  — дипольный момент,  $E$  — приложенное постоянное поле,  $C$  — фактор локального поля. С другой стороны, величина  $\beta$  зависит от химической структуры молекул: от способности донорных и акцепторных заместителей отдавать или принимать электроны, от длины сопряжения (длины делокализации  $\pi$ -электронов и связанной с ней энергией основной полосы поглощения  $\hbar\omega_0$ ) и от разности величин дипольного момента молекулы в основном и возбужденном состояниях —  $\Delta\mu$

$$\beta \approx f \frac{\Delta\mu}{\hbar\omega_0^2},$$

здесь  $f$  — сила осциллятора. Для различных молекул эти параметры вместе с величинами тензоров квадратичной поляризуемости можно оценить с помощью квантовохимических расчетов.

Ранее внимание исследователей концентрировалось вокруг нитроанилиновых производных (MNA), (NPP), (MAP), (DAN) [2]. Однако эти соединения имеют основную полосу поглощения в синем световом диапазоне, поэтому при ГВГ от полупроводниковых лазеров (80 nm) наблюдается падение эффективности преобразования вследствие двухфотонного поглощения. В последнее время внимание исследователей привлекают производные бензальацетофенона (халкона)



где  $R_1$  и  $R_2$  — заместители. В литературе описано несколько десятков замещенных халконов, в которых

наблюдается ГВГ в кристаллических порошках [3], [4]. Центральным мотивом дизайна в данных работах было введение различных заместителей ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ ) при фиксированной донорной группе,  $\text{SCH}_3$  в качестве  $R_1$  или  $R_2$ . При этом акцепторной группой всегда являлась группа  $\text{C}=\text{O}$ . Был получен ряд нецентросимметричных органических кристаллов, обладающих нелинейными оптическими восприимчивостями и прозрачных в синей области спектра.

Нам представлялось интересным получить и исследовать нелинейные оптические свойства халконов, содержащих в качестве обязательного заместителя  $\text{NH}_2$  группу (аминогруппу). Наличие аминогруппы позволяет в дальнейшем перейти к полимерам (с целью получения нелинейных оптических полимерных пленок с помощью поляризации молекул сильным электрическим полем). Особый интерес для нас представляло модифицировать хромофорную халконовую группу, заменой бензольное кольцо в стерильной части молекулы на фурановый или тиофеновый циклы.

В настоящей работе методом ГВГ на длине волны  $1.06 \mu\text{m}$  исследована нелинейная оптическая восприимчивость второго порядка в поликристаллических молекулярных материалах, относящихся к указанной группе халконов. Полученные значения сравнивались с рассчитанными значениями  $\beta$  — молекулярной поляризуемости второго порядка.

Замещенные халконы получали с помощью известной реакции конденсации соответствующих ацетофенонов и альдегидов в метаноле, используя в качестве основания  $\text{NaOH}$ . Аминохалконы получали восстановлением нитрохалконов в соляной кислоте. Синтезированные соединения перекристаллизовывались из спирта, или диоксана, или ДМФА. Для всех полученных поликристаллических халконов были измерены спектры поглощения и температуры плавления (см. таблицу). Нелинейные оптические свойства данных материалов здесь исследованы впервые.

Измерения нелинейной восприимчивости второго порядка  $\chi^2$  в порошкообразных образцах проводились методом генерации второй гармоники в геометрии обратного рассеяния. Задающий лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом ( $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ ) работал в режиме модулированной добротности на нулевой поперечной моде  $\text{TEM}_{00}$  при частоте повторения 14 Hz. Импульсы излучения с длиной волны  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ , длительностью  $\tau = 20 \text{ ns}$  и средней энергией в импульсе, равной 1 mJ, подавался в однопроводный усилитель на иттрий-алюминиевом гранате и усиливался до 10 mJ. После усилителя возбуждающий импульс фокусировался на исследуемый образец под углом 45 градусов. Получаемое на выходе из образца излучение второй гармоники  $\lambda = 532 \text{ nm}$  собиралось оптической системой, фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-2 (при этом существовала возможность спектрального разделения монохроматического сигнала ГВГ от люминесценции) и далее регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-97. Для контро-

ля интенсивности возбуждающего импульса на образце часть излучения (около 5%) отщеплялась (до фокусирующей линзы) от основного пучка и подавалась на предварительно откалиброванный фотодиод ФД-24К. Т. В связи с техническими трудностями определения с достаточной точностью интенсивности возбуждающего излучения на образце для определения квадратичной восприимчивости использовался относительный метод сравнения с эталонным образцом. В данной работе в качестве эталона был взят образец порошкообразной мочевины. Соответствующие относительные значения сигнала ГВГ приведены в таблице. Можно видеть, что величины сигналов в рассматриваемом ряду халконовых соединений варьируются в широких пределах (от 0.1 до 800).

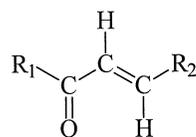
Чтобы выяснить, в какой мере молекулярные характеристики изученных соединений коррелируют с измеренными интенсивностями ГВГ, были проведены квантовохимические расчеты тензоров квадратичной поляризуемости этих молекул. Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM-3 [5]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при расчете квадратичных поляризуемостей ряда органических молекул [6,7]. Результаты расчетов приведены в таблице. Из данных, приведенных в таблице, можно сделать следующие выводы.

1) Сравнение молекул 1–9 (см. таблицу) показывает, что их молекулярные нелинейности, выражаемые параметром  $\beta_\mu$ , близки между собой. Это, по-видимому, связано с тем, что эти молекулы имеют одинаковую по длине цепь сопряжения (от электронодонорной  $-\text{NH}-$  группы на одном конце до электроноакцепторной  $-\text{CO}-$  на другом).

2) Наличие в халконовой группировке карбонильной группы с перпендикулярным длинной оси молекулы дипольным моментом приводит к тому, что электронная плотность молекулы поляризуется не только в направлении  $x$  длинной оси молекулы, вдоль которой осуществляется  $\pi$ -сопряжение, но и в перпендикулярном направлении  $y$ . Это отражается в том, что тензоры квадратичной поляризуемости  $\beta$  молекул 1–14, наряду с главной компонентой  $\beta_{xxx}$ , содержат существенно ненулевые компоненты  $\beta_{xyy}$  и  $\beta_{yxx}$ . Таким образом, они являются двумерными НЛЮ-хромофорами в отличие от чисто одномерных (например, стильбенового или азабензольного типов), для которых компоненты  $\beta_{xyy}$  и  $\beta_{yxx}$  пренебрежимо малы по сравнению с  $\beta_{xxx}$ . Двумерные вклады являются доминирующими для молекул 11 и 13.

3) Интересно, что при переходе от аминов к соответствующим бензамидам (ср. пары молекул 3–4, 5–6 и 7–8) величина  $\beta_\mu$  не падает, как можно было бы ожидать, исходя из уменьшения электронодонорного характера  $-\text{NH}-$  группы при таком переходе. При этом, однако, НЛЮ-хромофоры 4 и 6 становятся практически одномерными ( $\beta_{xxx}$  намного превосходит  $\beta_{xyy}$  и  $\beta_{yxx}$ ). Это связано с противоположным по отношению к оси  $x$  молекул бензамидов направлением  $\text{C}=\text{O}$  связей в халконовой и амидной группах.

Рассчитанные методом РМ-3 значения главных компонент тензора  $\beta$  квадратичной поляризуемости халконов



и проекции ( $\beta_{\mu}$ ) векторной части  $\beta^*$  этого тензора на направление дипольного момента ( $\vec{\mu}$ ), а также отношения измеренных интенсивностей ( $I$ ) сигнала ГВГ от кристаллических порошков к интенсивности сигнала ( $I_n$ ) ГВГ от кристаллической мочевины

№	$R_1$	$R_2$	Угол между вект. $\vec{\beta}$ и $\mu$ , deg	$\beta_{xxx}$ , $10^{-30}$ esu	$\beta_{yyy}$ , $10^{-30}$ esu	$\beta_{zzz}$ , $10^{-30}$ esu	$\beta_{\mu}$ , $10^{-30}$ esu	$I/I_n$	$T_{\text{melt}}$ , °C	$\lambda_{\text{max}}$ , nm
1			10.1	27.4	3.5	2.6	14.1	7	189	349
2			11.6	21.9	2.7	4.2	11.3	—		
3			39.8	23.1	0.6	10.0	11.6	40	142	392
4			15.7	29.5	4.6	3.0	14.4	130	213	353
5			46.9	24.0	0.5	9.3	11.1	1	175	392
6			19.2	30.2	3.2	2.5	15.3	0.02	216	354
7			21.2	15.2	4.5	13.3	14.2	800	155	398
8			24.0	27.0	2.6	9.1	14.0	6	203	354
9							20.7	—	166	445
10			29.3	14.0	3.5	7.2	6.4	21	197	327
11			120.1	0.5	6.1	17.2	-6.0	1	180	355
12			100.7	17.7	1.9	7.7	-2.3	0.1	168	356
13			67.1	4.7	6.5	15.9	5.5	0.6	313	364
14			28.4	21.4	2.1	7.5	13.6	10	216	356

Примечание.  $T_{\text{melt}}$  — температура плавления,  $\lambda_{\text{max}}$  — длина волны основной полосы поглощения.

\* Компоненты вектора  $\vec{\beta}$  определяются соотношением  $(\beta)_i = (3/5)(\beta_{ixx} + \beta_{iyy} + \beta_{izz})$ ,  $i = x, y, z$ ,

4) Молекулы 10–14 имеют менее длинные сопряженные фрагменты между –NH– и –CO– группами, чем молекулы 1–9, что приводит к меньшим значениям  $\beta_\mu$ . Исключение составляет молекула 14, для которой относительно высокое значение  $\beta_\mu$  (сравнимое со значениями  $\beta_\mu$  для молекул 1–9), по-видимому, определяется 3,5-динитро-бензамидным фрагментом, выключенным из сопряжения с остальной частью молекулы из-за мета-строения центрального фениленового кольца. Наибольшее значение  $\beta_\mu$ , полученное для молекулы 9, связано с влиянием наиболее сильного из использованных электронодонора-диметиламино-группы в  $R_2$ -фрагменте.

5) Согласно нашим расчетам, введение в  $R_2$ -фрагмент  $H_3CS$ -заместителя приводит к неблагоприятной взаимной ориентации векторов дипольного момента и векторной части тензора квадратичной поляризуемости. Угол между этими векторами для молекул 11–13 весьма близок к прямому. Довольно большие величины этого угла получены и для молекул аминов 3 и 5, которые, однако, заметно уменьшаются при переходе к соответствующим бензамидам (4 и 6).

Из сравнения расчетных и наблюдаемых по величине сигнала ГВГ нелинейностей можно заключить, что какая-либо корреляция между молекулярной (микроскопической) и кристаллической (макроскопической) нелинейностями отсутствует. Этот факт можно объяснить, если макроскопическая нелинейность определяется в основном кристаллической структурой и типом упаковки молекул в ячейке. Исследование кристаллической структуры новых органических соединений оказывается достаточно трудоемкой задачей и представляет предмет отдельной работы. Нам удалось исследовать кристаллическую структуру соединения № 3 и выяснить, что оно принадлежит к классу двусосных кристаллов с точечной группой симметрии  $mm2$ , который оказывается наиболее оптимальным для наблюдения эффекта ГВГ (при этом при оптимальной ориентации молекулярных диполей относительно оптической оси кристалла до 38% молекулярной нелинейности может давать вклад в макроскопическую нелинейность кристалла). Более перспективным методом является введение оптически нелинейных молекул в полимерную матрицу, их ориентационное упорядочение в электрическом поле и сохранение такого упорядочения после снятия поля при температуре ниже температуры стеклования.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность использования отдельных производных органических соединений группы халконов для создания кристаллических электрооптических приборов. Оценка нелинейных оптических свойств полимеров с халконами в боковых цепях будет предметом отдельной статьи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-03-33289).

## Список литературы

- [1] Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов / Под ред. Д. Шемлы, Ж. Зисса. Мир, М. (1989). Т. 1.
- [2] А.В. Ванников, А.Д. Гришина, Р.В. Ривольская, А.Т. Пономаренко. *Успехи химии* **67**, 507 (1998).
- [3] Y. Goto et al. *The Chem. Soc. Jap.* **9**, 968 (1990).
- [4] С.К. Tripathy, В.Н. Kim, В. Bihari. *Synth. Metals* **71**, 1705 (1995).
- [5] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [6] H.A. Kurtz. *Intern. J. Quant. Chem.* **24**, 791 (1990).
- [7] H.A. Kurtz, J.J.P. Stewart, К.М. Dieter. *J. Comput. Chem.* **11**, 82 (1990).