

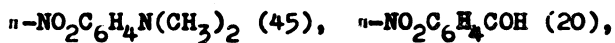
## О ПРИРОДЕ ОПТИЧЕСКИХ НЕЛИНЕЙНОСТЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло

Для установления корреляции оптических нелинейностей органических кристаллов с характерными структурными элементами молекул, в первом приближении сохраняющих в таких кристаллах свою индивидуальность, нами была определена эффективность генерации второй гармоники (ГВГ) излучения неодимового лазера  $\lambda^{20}$  и оценена относительная величина  $\delta / I$  в сравнительно простых системах – производных бензола. Параметр  $\delta$  определяется асимметрией распределения заряда и отражает ангармонизм связи валентных электронов с ядрами  $I$ . Исследовались все существующие в кристаллическом состоянии изомеры (орто-(о), мета-(м) и пара-(п)) 15 дизамещенных бензола с общей формулой  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$ . Интересно отметить, что среди этих соединений наблюдается своеобразный "мета-эффект": 2/3 о- и п-производных кристаллизуются в центросимметричных классах, в то время как все м-дизамещенные бензола, кроме образующих центросимметричные димеры за счет Н-связей, (например, нитробензойная кислота) кристаллизуются в ромбопирамидальном классе  $\text{mm}2$  и дают ГВГ интенсивнее других изомеров. Обращает на себя внимание также тот факт, что в кристаллах некоторых дизамещенных бензола (о-нитрохлорбензол, п-анизидин и др.) имеет место ГВГ, хотя они и обладают согласно литературным данным центром инверсии. Это явление зарегистрировано нами у более десятка из 250 изученных кристаллических орга-

нических веществ и может быть обусловлено влиянием дефектов, поверхностными явлениями, присутствием нецентросимметричных модификаций, искажением молекулярной решетки интенсивной световой волной и т.п. Не исключено и ошибочное определение пространственной группы симметрии.

Схема эксперимента была описана нами раньше /2/. Использовались порошковая методика и нефокусированный пучок неодимового ОКГ с  $\lambda = 1,06$  мкм и  $P \sim 20$  мвт/см<sup>2</sup>. Точность определения  $I^{2\omega}$  составляла  $\sim 20\%$ ,  $\delta \sim 40\%$ . Хотя по эффективности ГВГ, вообще говоря, нельзя судить о нелинейной восприимчивости  $d^{2\omega}$  и тем более о  $\delta$ , однако рефрактометрические данные и средний размер зерен порошка  $\bar{r} \sim 100$  мкм позволяют считать /3/ весьма характерным и связанным именно с  $\delta$  падение  $I^{2\omega}$  в ряду некоторых из исследованных нами веществ с X и Y различной природы:



Здесь величина  $I^{2\omega}$ , указанная в скобках после формул, измерена по отношению к порошку КДР. Из приведенного ряда и нижеследующей таблицы видно, что вклад в  $I^{2\omega}$  самих электродонорных групп NH<sub>2</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> и др.

мал<sup>\*)</sup>, но  $I^{2\omega}$  существенно усиливается при наличии в молекуле акцепторных групп  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CON}$ ,  $\text{COCH}_3$  и др., увеличению электронной плотности на которых и, следовательно, асимметрии распределения заряда способствуют донорные группы (ср., например,  $m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (0,16),  $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  (27) и  $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (40)). Повышенная полярность молекул, имеющих сопряженные донорно-акцепторные группы, может вызвать не только большие  $\delta$ , но и значительный батохромный сдвиг спектра поглощения в сторону частоты гармоник  $2\omega$  и увеличение сил осцилляторов разрешенных длинноволновых переходов.<sup>\*\*)</sup> В рамках рассматриваемого феноменологического описания такие эффекты проявятся в возрастании  $\rho$ , симбатном с  $\delta$ . Рефрактометрические данные подтверждают это.

Оценки  $\delta$  были получены из следующих соображений. Как указывается в /3/, при используемых нами средних размерах зерен просеянного порошка ( $\bar{r} \sim 100$  мкм) и величинах двупреломления изученных веществ основной вклад в  $I^{2\omega}$  дают зерна, ориентированные вблизи направления синхронизма.<sup>\*\*\*)</sup> Причем эффективная когерентная длина, определяемая величиной фазовой расстройки, обратно пропорциональна двупреломлению. Исходя из подобия оптических свойств двуосного кристалла при распространении падающей волны в его главных плоскостях свойствам отрицательного или положительного одноосного кристалла /6/, можно пока-

\*) Эти группы содержат так называемые 1-электроны, способные делокализоваться и приводить к "размазыванию" электронной плотности.

\*\*) В частности, переходов с переносом заряда /4/.

\*\*\*) Для установления существования такого направления удобно пользоваться диаграммными представлениями /3,5/.

зять, что при  $|n_1 - n_k|$ , значительно меньших  $n_1$  ( $i, k = x, y, z$ ), эквивалентные одноосные кристаллы будут обладать двупреломлением  $n_z - n_y$ ,  $n_z - n_x$  или  $n_y - n_x$  ( $n_z > n_y > n_x$ ). Среднее значение этих величин позволяет, исходя из формул (13) /3/ и (4) /5/, оценить с точностью до множителя порядка единицы относительную величину  $\delta$

$$\delta \sim (I^{2\omega} \Delta)^{1/2} (n-1)^{-3} \quad (1)$$

Здесь предполагается, что в области ГВГ дисперсия по крайней мере вдвое меньше двупреломления  $n_z - n_x$  или  $|n_o - n_e|$ , обозначенного символом  $\Delta$ , а также постоянство объема исследуемого порошка с  $\bar{r} \sim 100$  мкм, прозрачного на частоте гармоники.

Вычисленные по (1)  $\delta$  некоторых изученных нами м-изомеров дизамещенных бензола приведены в таблице. Кристаллы этих соединений двуосны, имеют одинаковые симметрии ( $\text{mm}2$ ), число молекул в элементарной ячейке ( $z = 4$ ) и геометрию самих молекул. Весьма характерным с точки зрения симметрии расположения связей является уменьшение  $\delta$  в 2,4,6-тринитрофеноле ( $n = 1,71$ ) и п-нитробензальдегиде ( $n = 1,70$ ) по сравнению с м-нитрофенолом ( $n = 1,60$ ) и м-нитробензальдегидом ( $n = 1,62$ ) ~ в 5 и 10 раз, соответственно. Нетрудно видеть, что в этом случае  $\delta$  и  $n$  антибатны. Небезынтересно также сопоставление  $\delta$  с определенными структурными элементами в других органических соединениях. Так, расчеты  $\delta$  в /1/ для гексаметилентетрамина показывают ее уменьшение вдвое при замене атомов азота с неподеленными парами электронов на группы NH. Кристаллы органических комплексов со связями S-C≡N имеют  $\delta$ , превышающие  $\delta$   $\text{LiNbO}_3$  /9/.  $\delta$  КДР в несколько раз меньше значений  $\delta$  у кристаллов бензила /10/ и гипсуровой кислоты /11/, содержащих C=O группы. Оценки  $\delta$ , сделанные нами для мочевины с C=O группой и сильным перераспределением заряда ( $\mu = 4,6$  Д), а также по измерениям /10/ для 5-нитроурацила с  $\text{NO}_2$  группой и двумя C=O группами, дают  $\delta$  соответственно в 6 и  $\leq 15$  раз больше,

Таблица 1

Эффективность ГВГ  $I^{2\omega}$  и параметр  $\delta$  некоторых м-дизамещенных бензола  $C_6H_4Y$ .

№ п/п	Название соединения, X, Y	n	$\Delta$	$I^{2\omega}$	$\delta$ , отн. ед.
1	м-нитроанилин, $NO_2, NH_2$	1,74	0,18	40	4,2*
2	м-динитробензол, $NO_2, NO_2$	1,68	0,41	27	6,4
3	м-аминобензойная кислота, $COOH, NH_2$	1,65	0,20	3	1,6
4	м-нитробензальдегид, $NO_2, OH$	1,62	$\geq 0,26$	35	$\geq 7,7$
5	м-диоксибензол, $OH, OH$	1,61	0,05	1,5	0,7
6	м-нитрофенол, $NO_2, OH$	1,60	$\geq 0,20$	15	$\geq 5,0$
7	КДР	1,49	0,04	1,0	1,0

**Примечание:** Рефрактометрические данные приведены для  $\lambda = 589$  нм /8/. Для неорганических веществ средняя величина мало отличается от  $\delta_{кдр} = 3,6 \cdot 10^{-6}$  СГС /1/.

\* ) Когда эта статья была подготовлена к печати, появилась работа /7/ по ГВГ в монокристаллах м-нитроанилина. Отношение среднего значения измеренных в ней компонент  $\delta$  к  $\delta_{кдр}$  равно 4,6.

чем  $\delta$  КДР.

Рассмотрение всех этих данных по ГВГ позволяет отнести оптические нелинейности органических веществ в первую очередь за счет электрической асимметрии отдельных связей в молекуле. Такая асимметрия заряда, обусловленная постоянным смещением электронов к определенным атомам, может быть вызвана различием электроотрицательностей атомов или размеров атомных орбиталей, образующих связь, а также гибридизацией этих орбиталей или орбиталей неподеленных электронных пар. Поэтому оптические нелинейности должны наблюдаться у органических кристаллов, содержащих нецентросимметрично расположенные координационные или обычные ковалентные связи  $C\equiv N$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=N$ ,  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $C-F$  и т.п. с большим эффективным зарядом и дипольным моментом. Значительные оптические нелинейности можно ожидать от соединений, имеющих полярные группы атомов с повышенной электронной плотностью, например,  $NO_2$ ,  $COH$ ,  $COCH_3$  и другие электрооакцепторные группы. При этом важна не симметрия всей молекулы, а симметрия взаимной ориентации полярных групп. Если у большей части молекулы есть локальный центр симметрии,  $\delta$  будет мало, хотя вклад такой молекулы в линейную восприимчивость и  $\chi$  может быть существенным. Подчеркнем, что для оптических нелинейностей необходимо сильное перераспределение электронной плотности в основном, невозбужденном состоянии.

В заключение заметим, что точные измерения  $d^{2\omega}$  и  $\delta$  требуют учета их тензорного характера. Это можно сделать только у монокристаллов. Попытки таких измерений будут предприняты нами в отношении достаточно крупных кристаллов м-нитробензальдегида, м-нитроанилина и м-динитробензола,\* на которых мы

---

\* ) Размеры полученных монокристаллов этого вещества достигают  $15 \times 15 \times 40$  мм<sup>3</sup>.

наблюдали коллинеарный и векторный синхронизм при ГВГ неодимового лазера.

Авторы признательны А. М. Прохорову за внимание к работе.

Поступила в редакцию  
15 июля 1971 г.

### Л и т е р а т у р а

1. F. N. H. Robinson. *Bell Syst. Tech. J.*, 46, 913 (1967).
2. В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло. *КСФ* № 5, 58 (1970).
3. S. K. Kurtz, T. T. Ferry. *J. Appl. Phys.*, 39, 3798 (1968).
4. Б. Л. Давыдов, Л. Д. Деркачева, В. В. Дунина, М. Е. Жаботинский, В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева, М. А. Самохина. *Опт. и спектр.*, 30, 503 (1971).
5. R. L. Byer. *Optical Spectra*, 4, 42 (1970).
6. Б. В. Бокуть. *Ж. Прикл. спектр.*, 7, 621 (1967).
7. P. D. Southgate, D. S. Hall. *Appl. Phys. Letts.*, 18, 456 (1971).
8. A. N. Winchell. *The Optical Properties of Organic Compounds*, 2nd ed., Acad. Press, N.-Y., 1954.
9. J. G. Bergman, Jr., J. H. McFee, G. R. Grane. *Mat. Res. Bull.*, 5, 913 (1970).
10. J. Jerphagnon. *IEEE J. Quantum Electron.* Q.E.-7, 42 (1971).
11. Р. Ю. Орлов. *Кристаллография*, 11, 463 (1966).