

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПОРОШКАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Д. Шигорик, Г. П. Шипуло

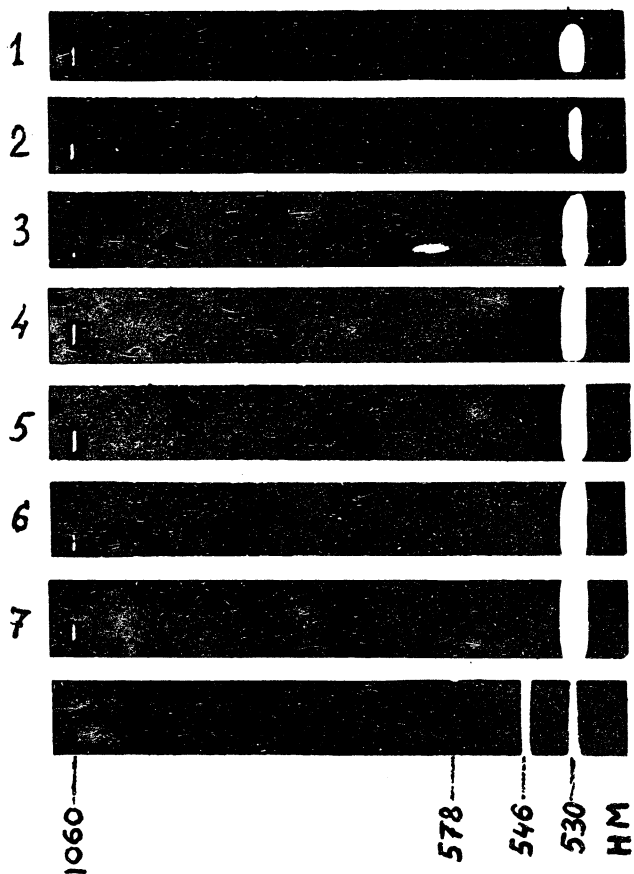
Как известно, при лазерном возбуждении люминесценции молекулярных кристаллов, не имеющих в своей структуре центра симметрии, наряду с прямым двухфотонным возбуждением частиц возможно и однофотонное — за счет поглощения образующейся второй гармоники лазерного излучения. Для веществ, сильно поглощающих на частоте гармоники, число фотонов флуоресценции, возбуждаемой при реализации каждого из этих механизмов, примерно, одного порядка¹, а зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности падающего излучения в обоих случаях одинакова (квадратичная). Для выяснения действительного характера лазерного возбуждения люминесценции в изученных нами ранее кристаллических веществах^{2,3} были проведены дополнительные исследования по генерации второй гармоники (ГВГ) в этих, а также других органических соединениях.

В основе эксперимента лежала методика⁴, позволяющая оценить оптические нелинейности и перспективность практического использования веществ в результате исследования легко доступных мелкокристаллических порошков. Тонкие слои просеянных порошков (средние размеры кристалликов $\sim 100 + 200$ мк) облучались моноимпульсами ОКГ на неодимовом стекле с плотностью мощности ~ 100 Мвт/см². Разброс в энергии отдельных лазерных вспышек составлял около 6%. В зависимости от рода измерений излучение образцов фокусировалось на щель спектрографа ИСП-51 ($F =$

= 270 мм) или на ФЭУ-12А, сигнал с которого подавался на запоминающий осциллограф С1-37. Линейность записи сигнала проверялась с помощью калиброванных на $\lambda_{\text{ГВГ}} \approx 530$ нм сеток. Для отсеечения света ламп накачки ОКГ фотоумножитель и спектрограф помещались в затемненный блок, куда лазерное излучение вводилось через фильтр КС-15. При измерении относительной интенсивности ГВГ перед фотоумножителем ставился интерференционный светофильтр на $\lambda = 530$ нм. Спектры ГВГ фотографировались на пленку РФ-3.

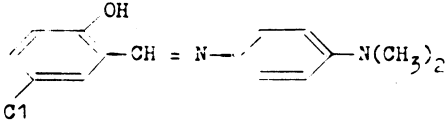
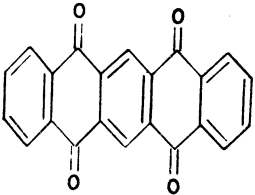
Было исследовано около 50 порошков химически чистых соединений. При использованных плотностях лазерного излучения ГВГ наблюдалась только в 6 случаях. Эти соединения представлены в таблице 1, где для сравнения также приведены полученные нами результаты для порошков хорошо известных КДР (KH_2PO_4) и ниобата лития (LiNbO_3). Сопоставление с данными⁴ по относительной интенсивности ГВГ в порошках LiNbO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (АДР) показывает, что минимальная среди отмеченных 6 веществ эффективность преобразования (у соединения 1) близка к значению для АДР. Все органические соединения табл. 1, в которых была зарегистрирована ГВГ, кроме пентацендихина (№2), относятся к классу азометиновых соединений и имеют край длинноволновой полосы поглощения при $\lambda = 540 + 550$ нм^{5,6}. Кристаллический пентацендихин поглощает лишь в области с $\lambda \leq 440$ нм. Спектры ГВГ соединений 1 + 7 приведены на рис. 1.*) Хорошо видно, что у соединения 1 и КДР кроме линии ГВГ наблюдается также и сплошной спектр. Эксперименты показывают, что у соединения 1 ГВГ сопровождается люминесценцией, а у КДР - разрушением образца, выгорание поверхности которого и обуславливает фон сплошного спектра. В последнем случае имеет место

*) Одна из реперных линий с $\lambda = 530$ нм получена с помощью лампы накаливания и интерференционного светофильтра.

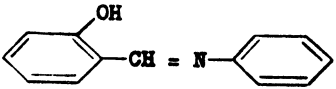
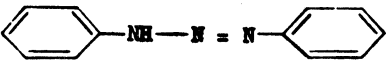
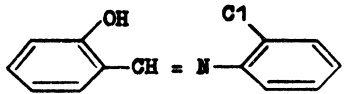
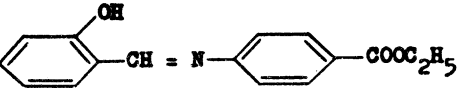


Р и с. 1. Спектры ГВГ в порошках. Номер спектра соответствует номеру соединения в таблице 1. На нижнем спектре (без номера) приведены реперные линии.

Относительные значения интенсивности второй гармоники $I^{2\omega}$

Номер соединения	Формула и название	Цвет вещества в порошке	$I^{2\omega}$ отн. ед.
1	 <p data-bbox="464 481 809 539">5-хлорсалицилид -п-диметиламинсалицил</p>	желто-оранжевый	1,0
2	 <p data-bbox="534 784 773 803">пентацендинон</p>	бледно-желтый	1,2
3	<p data-bbox="624 856 705 886">K_2PO_4</p> <p data-bbox="489 904 796 931">дигидрофосфат калия</p>	белый	1,3

Продолжение таблицы 1

4	 <p>салицилиденанилин</p>	бледно-желтый	3,5
5	 <p>диазоаминобензол</p>	желтый	6,0
6	 <p>салицилиден-о-хлоранилин</p>	бледно-желтый	18,5
7	 <p>этиловый эфир салицилиден-п-аминобен- зойной кислоты</p>	темно-желтый	30,0
8	<p>LiNbO₃ ниобат лития</p>	белый	45,0

увеличение сигнала на экране осциллографа с каждой новой вспышкой за счет роста деструкции кристаллов. Постоянство амплитуды сигнала гармоники (в пределах стабильности выхода самого ОКГ) свидетельствовало о стойкости исследуемого вещества. В условиях опыта образцы LiNbO_3 разрушаются после 1-2 лазерных вспышек, KDP - после $8 \div 10$ вспышек, у остальных соединений таблицы 1 эффективность ГВГ не изменяется и после сотни вспышек.

Результаты проведенных исследований показывают, что отсутствие ГВГ в подавляющем большинстве ранее изученных нецентросимметричных молекул^{1,2} свидетельствует в пользу двухфотонного механизма возбуждения наблюдаемой у них люминесценции. Относительно эффективная ГВГ даже при попадании ее частоты в полосу поглощения вещества, по-видимому, объясняется компенсацией поглощения излучения гармоники увеличением соответствующих элементов тензора нелинейной поляризуемости⁸. ГВГ как нерезонансный трехфотонный процесс в дипольном электрическом приближении может происходить только в кристаллах без центра симметрии. Поэтому ГВГ в пентацендихиноне, вероятно, говорит о некомпланарном строении этой молекулы. Сопоставление данных таблицы 1 с выводами⁴ позволяет предположить наличие фазового синхронизма в кристаллах соединений 6 и 7. Точное решение этого вопроса требует либо измерений рефракции порошков, либо выращивания достаточно крупных монокристаллов.

В заключение следует отметить, что у многих азометиновых соединений, очень близких по строению к приведенным в таблице 1 (с добавлением или изменением заместителей в бензольных кольцах), ГВГ не наблюдалось. Аналогичное явление обнаружено недавно и в кумариновых красителях⁹. Это, несомненно, связано с различной степенью электронной поляризуемости молекул одного класса. Дальнейшие исследования зависимости оптической нелинейности от структурных

особенностей вещества и от близости частоты ГВГ к полосе поглощения, по-видимому, дадут новую информацию о природе электронного механизма ГВГ.

Авторы выражают благодарность А. М. Прохорову за обсуждение настоящей работы.

Поступила в редакцию
19 марта 1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. Pao Y.H., Rentzepis R.M. J. Chem. Phys., 43, 1281 (1965).
2. Прохоров А. М., Шигорин В. Д., Шипуло Г. П. ДАН 175, 793 (1967).
3. Шигорин В. Д., Шипуло Г. П., Ж. прикл. спектр. 12, 331 (1970).
4. Kurtz S.K., Perry T.T. J. Appl. Phys., 39, 3798 (1968).
5. Cohen M.D., Shmidt G.M.J., Flavian S. J. Chem. Soc., 6, 2041 (1964).
6. Смирнов Е. А., Кириченко Л. Н. ДАН 179, 358 (1968).
7. Miller R.C., Kleinman D.A., Savage A. Phys. Rev. Letters, 11, 146 (1963).
8. Афанасьев А. М., Маныкин Э. А. ЖЭТФ, 48, 483 (1965).
9. Bass M., Bua D., Mozzi R., Monchamp R. Appl. Phys. Letters, 15, 393 (1969).