

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УМНОЖЕНИЯ ЧАСТОТЫ ОКГ

В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло

Кристаллы для высокоэффективного удвоения частоты света должны иметь достаточно высокие значения нелинейной восприимчивости и направление синхронизма, для чего необходимы (но не достаточны) ацентричность структуры и оптическая анизотропия. Однако, в 80% случаев для неорганических соединений и в 60% — для органических мы встречаемся с центросимметричными структурами¹. Таким образом, среди органических соединений ацентризм встречается вдвое чаще, чем среди неорганических. Кроме того, как известно, в органических и металлоорганических соединениях можно в широких пределах варьировать структуру молекул (за счет введения заместителей разной природы, удлинения цепи сопряжения и т.п.), изменяя тем самым их оптические свойства. Двулучепреломление, достаточно большое для существования направления синхронизма, встречается примерно у каждого четвертого органического соединения. Другими преимуществами органических веществ являются повышенная стойкость к мощному лазерному излучению (по-видимому, за исключением ароматических полициклических соединений)^{2,3,4} и относительно низкие температуры, требуемые для их очистки. К существенным недостаткам органических веществ с точки зрения создания на их основе нелинейных оптических элементов относятся: трудность получения крупных монокристаллов, более узкий спектральный диапазон прозрачности и оптичес-

кая двуосность (из ~ 2200 органических соединений, описанных в⁵, более 80% - двуосные), затрудняющая использование 90°-синхронизма.

Трудности, связанные с выращиванием достаточно крупных и оптически однородных монокристаллов, привели к широкому распространению порошковой методики исследования кристаллических веществ⁶. Использование мелкокристаллических порошков позволяет быстро и легко оценить нелинейные свойства и наличие синхронизма у большого числа соединений и отобрать из них наиболее перспективные для более детальных исследований. Сравнение величин относительной интенсивности излучения второй гармоники (I_2) в порошках и монокристаллах^{6,7} дает хорошее совпадение между ними.

До настоящего времени из исследованных органических соединений для умножения частоты излучения неодимового лазера наибольшее значение $I_2 = 1$ ($I_2 = 1$ принято для ниобата лития при $\lambda_1 = 1,06$ мк) было получено в 7-диэтиламин-4-метилкумарине³, несколько меньшие - у β -динитробензола ($I_2 \approx 0,8$) и у мочевины ($I_2 \approx 0,7$)⁶. Недавно мы сообщали об относительно эффективной генерации второй гармоники (ГВГ) в порошках ряда азометиновых соединений⁴. Сейчас в результате исследования около 120 органических соединений нами найдены новые нелинейные вещества, превосходящие по эффективности ГВГ ниобат лития. Два из этих веществ приближаются по значению I_2 к "банану" (см. табл. 1).

Методика эксперимента была подобна описанной нами ранее⁴. В связи с разной эффективностью ГВГ для излучения рубинового ($\lambda_1 = 0,69$ мк) и неодимового ($\lambda_1 = 1,06$ мк) лазеров использовались различные плотности излучения: соответственно 80 Мвт/см² и 20 Мвт/см². Разрушение образцов на обоих λ_1 исследовалось при $P_1 \sim 200$ Мвт/см². Нами были исследованы на предмет ГВГ ароматические кетоны, хиноны и их производные, ароматические и непредельные кис-

лоты и их производные, альдегиды, оксадиаголы, производные трифенилметилметана и дибензоилметана, азо- и азометиновые соединения, сахара и аминокислоты, молекулярные комплексы. Кроме этого были измерены значения I_2 для порошков веществ, для которых данные по ГВГ уже имеются в литературе^{2,6}: гексаметилентетрамина, гиппуровой и винной кислот, ряда аминокислот (1 - валин, 1 - метионин, 1 - глютаминовая кислота), сахарозы и кварца. Расхождение с измерениями других авторов не превышало 30%. Точность наших измерений составляла около 20%.

Таблица 1

Относительные значения интенсивности второй гармоника излучения неодимового лазера

Номер соединения	Название и брутто-формула	Цвет вещества в порошке	I_2 , отн. ед.
1.	"банан" $Ba_2NaNb_5O_{15}$	белый	11,1
2.	<i>p</i> - нитро <i>p</i> ' - метилбензальанилин $C_{14}H_{12}N_2O_2$	светло-желто-зеленый	9,1
3.	<i>p,p</i> ' - дибромдибензоилметан $C_{15}H_6Br_2O_2$	белый	7,7
4.	<i>p</i> - бромдибензоилметан $C_{15}H_{17}BrO_2$	белый	4,3
5.	7- диэтиламин - 4.- метилкумарин $C_{14}H_{17}NO_2$	желтоватый	1,0
6.	ниобат лития $LiNbO_3$	белый	1,0

Примечание: Значение I_2 для "банана" и соединения 5 взяты из работы². Средний размер зерен порошков 100 мк.

Основные результаты наших измерений следующие. Значения $I_2 \gg 0,1I_2$ КДР (I_2 КДР $\approx 2,5 \cdot 10^{-2}$) наблюдались у 38 соединений при $\lambda_1 = 1,06$ мк и у 27 соединений при $\lambda_1 = 0,69$ мк. Значения $I_2 \sim I_2$ КДР были зарегистрированы в 12 случаях при $\lambda_1 = 1,06$ мк и только в 7 - при $\lambda_1 = 0,69$ мк. Значения $I_2 \sim 10 I_2$ КДР наблюдались у 5 соединений при $\lambda_1 = 1,06$ мк и ни у одного соединения при $\lambda_1 = 0,69$ мк. Значения I_2 для соединений 2,3,4, приведенных в Таблице 1, на два порядка, а для ниобата лития на порядок меньше при $\lambda_1 = 0,69$ мк, чем при $\lambda_1 = 1,06$ мк. Таким образом, для всех исследованных веществ наблюдается резкое уменьшение I_2 при переходе от $\lambda_1 = 1,06$ мк к $\lambda_1 = 0,69$ мк. По-видимому, это можно объяснить близостью частоты УФ-квантов второй гармоники излучения рубинового лазера к краю собственного поглощения вещества и преобладанием поглощения УФ-квантов над дисперсионным ростом нелинейной восприимчивости. Для соединения 2 (в растворе) край полосы поглощения лежит около 440 нм, а у соединений 3 и 4 - около 370 нм. Подобное уменьшение I_2 при попадании частоты второй гармоники излучения неодимового лазера в область поглощения красителей наблюдалось и в работе³.

Мы не смогли измерить показатели преломления кристаллов соединений 2,3 и 4 в порошках иммерсионным методом, так как они растворяются во всех жидкостях стандартного набора ИЖ-1. Однако, данные для дибензоилметана ($n_2 > 1,9$)⁵ и зависимость I_2 от среднего размера кристалликов \hat{r} , снятая нами для четырех значений \hat{r} от 20 до 500 мк, свидетельствуют, согласно⁶, о наличии в монокристаллах соединений 2,3 и 4 направления синхронизма для излучений неодимового и рубинового лазеров. Порошки этих соединений не имели следов разрушения при $F_1 \sim 200$ Мвт/см² и давали постоянный уровень I_2 при многократном облучении. При дальнейшем увеличении плотности падающей мощности от рубинового и неодимово-

го лазеров на поверхности образца 4, а затем и 3, появлялись коричневато-бурые пятна, связанные, по-видимому с выделением брома при разложении веществ. У образца 2 признаков разрушения не наблюдалось вплоть до 400 Мвт/см^2 .

В заключение заметим, что предполагаемая в³ связь I_2 с наличием фосфоресценции веществ в зеленой области спектра, обусловленная ростом нелинейной восприимчивости при сближении частот второй гармоники и S - T перехода, у нас не наблюдалась. Ни одно из 10 соединений, фосфоресцирующих в зелено-голубой или желто-зеленой области спектра, кроме ксантона, не дало величину $I_2 \geq 0,1 I_2 \text{ КДР}$.

Авторы признательны А. М. Прохорову за стимулирующий интерес к работе и полезные обсуждения.

Поступила в редакцию
20 августа 1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. W. Nowacki. *Am. Cryst. Assoc., Monograph 6*, (1967).
2. M. Bass, D. Bua, R. Mozz, R. Monchamp. *Appl. Phys. Letters*, 15, 393 (1969).
3. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, Н. П. Сопина. Письма в ЖЭТФ, 11, 469 (1970).
4. В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло. КСФ № 5, 59 (1970).
5. A. H. Winchell. *The Optical Properties of organic compounds*, 2nd ed, Akad. Press, N-Y, 1954.
6. S. K. Kurtz, T. T. Perry. *J. Appl. Phys.*, 39, 3798 (1968).
7. А. А. Филимонов, В. С. Суворов, Н. С. Рез. ЖЭТФ, 56, 1519 (1969).