

## ПРИРОДА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ БОЛЬШОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Б. Л. Давыдов, В. В. Дунина, В. Ф. Золин и Л. Г. Коренева

Вновь рассматривается вопрос о происхождении «аномально» большой нелинейной диэлектрической восприимчивости молекулярных кристаллов. Приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что природа электронных переходов в молекулах играет для нелинейной восприимчивости молекулярных кристаллов большую роль, чем положение соответствующих полос поглощения относительно частоты преобразованного излучения. Показано, что большие вклады в нелинейные восприимчивости ряда молекулярных кристаллов дают электронные переходы с переносом заряда. Вклад переходов остальных типов сравнительно мал, независимо от положения полос поглощения.

Данная работа посвящена исследованиям происхождения «аномально» большой нелинейной диэлектрической восприимчивости молекулярных кристаллов в оптическом диапазоне.

Речь идет о нелинейной восприимчивости, ответственной за трехфотонные нелинейные процессы (сложение и вычитание частот, удвоение частоты). Эта восприимчивость  $\chi^{(2)}$  является, как известно [1], коэффициентом при второй степени напряженности поля  $E$  в разложении поляризации  $P$  по  $E$ .  $\chi^{(2)}$  — тензор третьего ранга, свойства симметрии которого для случая удвоения частоты таковы, что все его компоненты равны нулю в кристаллах с центром инверсии [1].

При оценках нелинейных восприимчивостей обычно пользуются феноменологическим правилом Миллера [2]. Согласно этому правилу, отношение  $\chi^{(2)}$  к произведению линейных восприимчивостей на трех частотах, участвующих в нелинейном преобразовании, считается постоянным и равным приблизительно  $3 \cdot 10^{-6}$  CGSE. Это отношение  $\delta$  называется постоянной Миллера.

Значения  $\delta$  для большинства неорганических веществ заключены в пределах  $1-6 \cdot 10^{-6}$  CGSE. Для объяснения вариаций  $\delta$  и аномальных значений  $\delta$  некоторых кристаллов пользуются аддитивной схемой вычисления. Согласно этой схеме, нелинейная восприимчивость  $\chi^{(2)}$  кристалла рассчитывается как сумма восприимчивостей отдельных связей, с учетом их геометрического расположения, а затем вычисляется  $\delta$ . В зависимости от предпосылок теории и метода вычисления  $\chi^{(2)}$  отдельных связей,  $\delta$  оказывается связанной либо в основном с расположением молекул в кристалле [3, 4], либо с дипольным моментом элементарной ячейки кристалла [5-7], либо с ангармонизмом связей, рассматриваемых как осцилляторы [6-8].

По аддитивной схеме была рассчитана нелинейная восприимчивость ряда кристаллов типа АВ, где А — элемент второй или третьей, а В — элемент шестой или пятой групп таблицы Менделеева. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, причем в известной мере независимо от метода вычисления  $\chi^{(2)}$  [4-7]. В рамках аддитивной схемы удалось объяснить и некоторые «аномальные» значения

$\delta$ . Малые значения  $\delta$  некоторых кристаллов соединений, содержащих элементы первой и четвертой группы таблицы Менделеева, объяснены на основе учета полного ангармонизма связи [6], большое значение  $\delta$  молекулярного кристалла гексаметилентетрамина объясняется [3, 4] благоприятными геометрическими факторами (особым расположением связей).

В настоящее время известно большое количество молекулярных кристаллов, обладающих большой нелинейной восприимчивостью [9-17]. Попытки объяснения больших значений  $\chi^{(2)}$  и  $\delta$  кристалла *m*-нитроанилина в рамках аддитивной схемы аналогично [3, 4] кончились неудачей [17]. Это не вызывает особого удивления, так как в случае кристаллов, состоящих из молекул с сопряженными связями, уже расчеты линейной восприимчивости по аддитивной схеме не дают удовлетворительных результатов [18]. Нелинейная восприимчивость и  $\delta$  «аномально» велики и у ряда других молекулярных кристаллов (динитробензола, этилового эфира парааминобензойной кислоты, пикриновой кислоты). Эти кристаллы обладают значительно большей нелинейной восприимчивостью, чем неорганические кристаллы, при том же значении показателя преломления, связанного, как известно, с линейной восприимчивостью.

Для объяснения «аномальных» значений  $\chi^{(2)}$  и  $\delta$  молекулярных кристаллов при преобразовании 1.06 мкм  $\rightarrow$  0.53 мкм рядом авторов [16, 17] привлекаются соображения о роли резонансного эффекта, т. е. близости длины волны преобразованного излучения к положению собственных электронных переходов в молекулах. Хотя теоретически  $\delta$  не должна зависеть от частоты, но при приближении частоты преобразованного излучения к собственной частоте ангармонического осциллятора ряд предположений, на которых строились теории [3-8], перестает выполняться, поэтому выводы этих теорий могут оказаться неверными.

В работе [17], посвященной *m*-нитроанилину, отмечается, что резонансный вклад в  $\chi^{(2)}$  дает осциллятор, соответствующий длинноволновой полосе поглощения малой интенсивности, имеющейся в спектре этого соединения и ряда других производных бензола. В других работах не уточняется, какие полосы в спектре поглощения имеются в виду, когда отмечается важность резонансных явлений при генерации второй гармоники неодимового лазера.

Как будет показано ниже, положение полосы поглощения относительно частоты второй гармоники играет для ряда кристаллов, в том числе для *m*-нитроанилина, меньшую роль, чем ее природа.<sup>1</sup> Кристаллы могут различаться на несколько порядков по эффективности нелинейного преобразования, имея практически одинаковые спектры поглощения, причем это различие, по-видимому, не обусловлено геометрическим расположением молекул в кристалле.

В оптическом диапазоне нелинейная восприимчивость диэлектриков, какими являются молекулярные кристаллы, определяется в основном электронными переходами. Вклад каждого электронного перехода в  $\chi^{(2)}$  можно оценить с помощью одноосцилляторной модели. Он оказывается пропорциональным разности электрических дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях, а также силе осциллятора рассматриваемого перехода [9].

Как уже отмечалось ранее [13, 15], обе эти величины особенно велики при электронных переходах, связанных с внутримолекулярным переносом заряда в молекулах с сопряженными связями. Если рассмотреть роль внутримолекулярного переноса заряда с точки зрения правила Миллера, то окажется, что такой переход дает большой вклад как в линейную восприимчивость (благодаря большой силе осциллятора), так и в  $\delta$  (благодаря значительному ангармонизму соответствующего осциллятора).

<sup>1</sup> Согласно теоретическим представлениям [28], резонансные явления должны сказываться в сторону повышения  $\chi^{(2)}$  в непосредственной близости к полосе поглощения, при  $\Delta\omega/\omega_0 \ll 1$ ;  $\Delta\omega$  — «расстройка» между  $\omega$  преобразования и  $\omega_0$ ,  $\omega_0$  — собственная частота осциллятора.

Таблица 1

## Вещества, эффективные для удвоения частоты неодимового лазера

№ п./п.	Название	Эффективность	Положение полос поглощения		Акцепторы
			основная	плечо	
1	<i>m</i> -Нитроанилин	10	370	440	—NO <sub>2</sub>
2	5-Нитроурацил	20	340	400*	—NO <sub>2</sub>
3	1-Фенэтил-3- <i>n</i> -нитрофенил-2-тиомочевина	20	335	400*	—NO <sub>2</sub>
4	Нитросиний тетразолий	3	260	350	—NO <sub>2</sub>
5	Нитрогуанидин	4	260	300	—NO <sub>2</sub>
6	<i>m</i> -Нитробензальдегид	7	250	350	—C=O, —NO <sub>2</sub>
7	Фталевый ангидрид	3	240	300*	—C=O
8	Этиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	8	290	310*	—C=O
9	<i>n</i> -Нитробензальдегид	3	260	350	—C=O, —NO <sub>2</sub>

Таблица 2

## Вещества, мало эффективные для удвоения частоты неодимового лазера

№ п./п.	Название	Эффективность	Положение полос поглощения		Примечание
			основная	плечо	
1	Рибофлавин	0.01	360	440	} Оптически активно
2	(1,3-фенэтил-2-тиомочевина) <sub>2</sub> Pd	0.01	350	420	
3	<i>N</i> - $\alpha$ -фенэтиламин-2-меркаптобензимидазол	0.05	240	440	
4	1-Фенэтил-3- <i>n</i> -метокси-2-тиомочевина	0.1	260	350	
5	1-Фенэтил-3-бензил-2-тиомочевина	0.05	260	300	
6	<i>n</i> -Аминофенол	0.05	295	330*	<i>Pna</i>
7	<i>D</i> -эстрон	0.01	260	290	} Оптически активно
8	Цитидилрибозид	0.01	260	290	
9	<i>m</i> -Резорцинол	0.3	285	305*	<i>P2<sub>1</sub></i>

В табл. 1 и 2 приводятся данные, свидетельствующие о том, что для наличия большой  $\chi^{(2)}$  кристаллов необходимо, чтобы электронные переходы в молекулах, из которых состоят эти кристаллы, сопровождалась внутримолекулярным переносом заряда. Положение полос поглощения, связанных с внутримолекулярным переносом заряда, в ряде кристаллов особой роли не играет.

Нами изучены  $\chi^{(2)}$  и спектры поглощения ряда молекулярных кристаллов.  $\chi^{(2)}$  оценивалась порошковым методом [9]. Как известно, [9] эффективность преобразования возрастает при увеличении размера зерна в порошке до длины когерентности  $l_k$ . Чтобы правильно оценивать относительную эффективность в разных веществах, мы брали в качестве образцов порошки либо с размером зерна, большим чем  $l_k$  (для веществ, относительно которых известно, что они обладают синхронизмом), либо, как и в [13, 15], с набором зерен всевозможных размеров. В обоих случаях регистрируется интенсивность преобразованного излучения, близкая к максимальной. Относительная эффективность разных веществ оценивалась путем сравнения с эталоном, которым служил порошок *m*-нитроанилина с размером

зерна, большим чем  $l_k$ . В целях повышения точности оценок сравнение с эталоном осуществлялось одновременно с измерением эффективности исследуемых веществ. Для этого часть падающего излучения отвлекалась полупрозрачной пластинкой и направлялась на эталонный порошок. Зарегистрированная интенсивность сигнала второй гармоники приводится в третьем столбце табл. 1 и 2 в условных единицах (интенсивность эталона принята за 10).

В четвертом и пятом столбцах таблиц приведены положения максимумов поглощения изученных веществ в спиртовых растворах. Часть спектральных данных получена нами, часть взята из литературных источников [20-22]. В кристаллах полосы поглощения могут быть сдвинуты относительно их положения в растворах, но в случае растворения в спиртах этот сдвиг сравнительно мал (например, при растворении нитроанилинов сдвиг составляет примерно 10—15 нм, ср. данные [20, 23]). В четвертой графе таблиц дано положение «основных» длинноволновых полос поглощения, т. е. наиболее длинноволновых полос с большой молярной экстинкцией  $\epsilon$  ( $\lg \epsilon$  имеет порядок 3—5), в пятой графе — положение наиболее длинноволновых полос с малой экстинкцией ( $\lg \epsilon \leq 2$ ). В большинстве случаев эти последние полосы проявляются в спиртовых растворах как длинноволновое плечо [20, 21] или уширение «основной» полосы. Для некоторых случаев приводится длина волны, на которой поглощение составляет 5—10% от максимального поглощения в основной полосе (такие случаи помечены в таблицах звездочкой).

В табл. 1 приведены вещества, обладавшие большой эффективностью преобразования, в табл. 2 — вещества с малой или вообще не регистрируемой на наших установках эффективностью. Для табл. 2 были выбраны главным образом кристаллы соединений, обладавших заметной оптической активностью как в основной полосе, так и в длинноволновом плече. Часть данных по циркулярному дихроизму этих соединений получена нами, часть взята из литературных источников [23, 24]. Для некоторых веществ табл. 2, которые оптически неактивны, известны пространственные группы (они приведены в шестой графе табл. 2 и относятся к нецентросимметрическим классам).

Сравнивая табл. 1 и 2, мы видим, что вещества, практически не отличающиеся по спектрам, на несколько порядков отличаются по эффективности генерации второй гармоники. (Сравнивать лучше всего вещества двух таблиц с одинаковыми порядковыми номерами).

Длинноволновые плечи в спектрах веществ, приведенных в таблицах, относят обычно к локальным переходам внутри  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$  или  $\text{C}=\text{S}$  групп [20, 21, 23]. Согласно теоретическим представлениям [19], такой переход едва ли может оказывать большое влияние на нелинейную восприимчивость (мало изменение дипольного момента, мала экстинкция). Наши данные свидетельствуют о том, что эти переходы, по-видимому, действительно мало существенны для соединений, представленных в таблицах, по крайней мере для удвоения частоты неодимового лазера. Во-первых, их положение, экстинкция и происхождение одинаково у ряда соединений из обеих таблиц (например, у соединений № 7 и 8 из обеих таблиц это  $n-\pi^*$ -переходы в карбонильных группах), а эффективности преобразования отличаются на два порядка. Во-вторых, при изменении положения этой полосы от 440 нм у *m*-нитроанилина до 350 нм у *m*-нитробензальдегида (у обоих соединений это локальные переходы в нитрогруппах) и до 310 нм у этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты (локальный переход в карбонильной группе) эффективность преобразования практически не меняется. Между тем «расстройка» между положением этой полосы и положением второй гармоники лазера меняется более чем вдвое (от 90 до 220 нм), что не могло бы не сказаться на эффективности, если бы резонансный вклад этой полосы был существен.

Рассмотрим теперь мощные полосы поглощения, положение которых указано в четвертом столбце таблиц. Их положение и экстинкция у соответствующих по номерам веществ из обеих таблиц очень близки. Однако приро-

да этих полос у веществ из табл. 1 существенно иная, чем у веществ табл. 2. Полосы поглощения в спектрах веществ из табл. 1 связаны, по-видимому, с внутримолекулярным переносом заряда. Для вещества № 1 это подтверждено [25] квантовомеханическими расчетами, для некоторых других (№ 6—9) четко показано методами физико-химического анализа [21, 27]. Все остальные, так же как и вышеперечисленные соединения, содержат акцепторные группы, сопряженные с бензольными кольцами (№ 3, 4) или с гетероциклами (№ 2, 5). Для такого рода соединений существование переходов с переносом заряда следует из общих соображений [26, 27].<sup>2</sup>

Интенсивные полосы поглощения соединений табл. 2 соответствуют, по-видимому,  $\pi-\pi^*$ -переходам в системах сопряженных связей. Для веществ № 6 и 9 это показано с помощью физико-химического анализа [21], для остальных следует из общих соображений.<sup>3</sup> Эти вещества либо вообще не содержат акцепторных групп (№ 1, 6), либо  $\pi$ -орбитали акцепторных групп (C=S у № 2—5, C=O у № 7, 8) не связаны с системой сопряженных связей.

Отсутствие большой нелинейной восприимчивости у веществ из табл. 2 не связано, по-видимому, с неблагоприятными геометрическими факторами. Все кристаллы этих веществ не имеют центра инверсии. Вещества № 1—5, 7, 8 оптически активны. Значительный циркулярный дихроизм как в мощной полосе поглощения, так и в ее длинноволновом плече, свидетельствует о достаточной большой асимметрии окружения соответствующих хромофорных групп уже в пределах одной молекулы [23, 24]. Симметризация при упаковке таких молекул в кристалле представляется маловероятной. Для веществ № 6 и 9 известно расположение молекул в кристалле, и оно достаточно далеко от симметричного.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что большая нелинейная восприимчивость кристаллов рассмотренных веществ связана с наличием внутримолекулярного переноса заряда.

В заключение следует отметить, что измерения нелинейных восприимчивостей молекулярных кристаллов, принадлежащих к ацентрическим классам, по-видимому, можно использовать для выяснения вопроса о существовании переноса заряда в молекулах. Подобные измерения можно в принципе распространить и на молекулы, кристаллизующиеся с центром инверсии. Однако в молекулы для этого надо вводить асимметрические заместители.

### Литература

- [1] Н. Бломберген. Нелинейная оптика. Изд. «Мир», М., 1966.
- [2] R. C. Miller. Appl. Phys. Lett., 5, 17, 1964.
- [3] F. N. H. Robinson. Bell Syst. Techn. J., 46, 913, 1967.
- [4] F. Lebon. Phys. Stat. Solid, 41, 297, 1970.
- [5] B. F. Levine. Phys. Rev. Lett., 22, 787, 1969.
- [6] B. F. Levine. Phys. Rev. Lett., 25, 440, 1970.
- [7] M. C. Flytzanys. Compt. Rend., B267, 555, 1968.
- [8] C. G. Garrett, F. N. H. Robinson. IEEE J. Quant. El. QE-2, 328, 1966.
- [9] S. K. Kurtz, T. T. Perry. J. Appl. Phys., 39, 3798, 1968.
- [10] M. Bass, D. Vva, R. Mozzì, R. Monchamp. Appl. Phys. Lett., 15, 393, 1969.
- [11] Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, Н. П. Сопина. Письма в ЖЭТФ, 11, 469, 1970.
- [12] В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло. Крат. сообщ. по физике, № 5, 59, 1970.
- [13] Б. Л. Давыдов, Л. Д. Деркачева, В. В. Дунина, М. Е. Жаботинский, В. Ф. Золин, Л. Г. Кореньева, М. А. Самохина. Письма в ЖЭТФ, 12, 24, 1970.
- [14] В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло. Крат. сообщ. по физике, № 11, 31, 1970.

<sup>2</sup> Согласно [26, 27], переходы с переносом заряда имеются во всех соединениях, где имеются акцепторные группы в системе сопряженных связей. Перенос заряда происходит при всех электронных переходах, которым соответствуют мощные полосы поглощения в спектрах такого рода соединений. При наличии только донорных заместителей перенос заряда значительно меньше.

<sup>3</sup> Для вещества № 2 табл. 2 в электронном переходе участвуют  $d$ -орбитали палладия.

- [15] 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.
- [16] J. Jerphagnon. *IEEE J. Quant. El.*, QE-7, 42, 1971.
- [17] P. D. Southgate, D. S. Hall. *Appl. Phys. Lett.*, 18, 456, 1971.
- [18] М. В. Волькенштейн. *Строение и физические свойства молекул.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
- [19] N. Bloembergen, Y. R. Shen. *Phys. Rev.*, 133, A 37, 1964.
- [20] А. Е. Луцкий, В. Т. Алексеева. *ЖОХ*, 29, 2992, 3248, 1959.
- [21] А. Е. Луцкий, А. С. Гольберкова. *ЖОХ*, 33, 1614, 1625, 1963.
- [22] T. N. Misra. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 15, 39, 1965.
- [23] *Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии.* Изд. «Мир», М., 1970.
- [24] В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев. *Успехи химии*, 40, 1153, 1971.
- [25] А. Е. Луцкий, Н. И. Горохова. *Опт. и спектр.*, 27, 917, 1969.
- [26] А. Е. Луцкий. *Ж. физ. хим.*, 39, 1949, 1965; 40, 1298, 1966.
- [27] А. Е. Луцкий, С. А. Волченко, З. М. Каневская, Р. Г. Шеина. *Ж. прикл. спектр.*, 13, 293, 1970.
- [28] Г. Л. Гуревич, Ю. Г. Хронополо. *ЖЭТФ*, 51, 1499, 1966.

Поступило в Редакцию 8 октября 1971 г.