

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Сапожников С.В., Хайруллина Р.Р., Гарипов М.Р.*

*ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18*

*e-mail: alhimist\_S@mail.ru*

*поступила в редакцию 10 ноября 2014 года*

### Аннотация

Явление генерации второй гармоники (ГВГ) заключается в удвоении частоты лазерного излучения и широко применяется в лазерных преобразователях, устройствах хранения данных, электрооптических переключателях и модуляторах. Несмотря на то, что на сегодняшний день в качестве преобразователей используют в основном неорганические материалы, органические соединения считаются более перспективными. В данной статье рассмотрены основные направления получения преобразователей лазерного излучения на основе органических веществ.

**Ключевые слова:** *нелинейно-оптические (НЛО) явления, генерация второй гармоники, органические НЛО материалы.*

**Введение.** С созданием первых лазеров в 60-х годах XX века открылись широкие перспективы для наблюдения и исследования различных НЛО явлений. При воздействии такого мощного источника света, как лазер, поляризация среды уже не будет линейно зависеть от напряжённости электрического поля, а зависимость  $P$  от  $E$  будет иметь более сложный вид:

$$P = P_0 + \alpha E + \beta E E + \gamma E E E + \dots$$

где  $\alpha$  – (линейная) поляризуемость, обуславливающая показатель преломления материала,  $\beta$  – квадратичная поляризуемость, с которой связана ГВГ,  $\gamma$  – кубическая поляризуемость, определяющая ряд других важных свойств. В этом уравнении можно сохранить только два первых слагаемых, если индуцированный дипольный момент сравним по величине с постоянным дипольным моментом.

Впервые явление ГВГ было обнаружено в кристалле кварца, а затем и в кристаллах органических соединений – многоядерных ароматических углеводородов.

На сегодняшний день наиболее часто используемыми в практике являются преобразователи на основе неорганических материалов. Широкое распространение получили такие кристаллы, как:  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (BBO), LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP), KTiOPO<sub>4</sub> (KTP), LiNbO<sub>3</sub> (LN), ZnGeP<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, (LiIO<sub>3</sub>) LI [1] Однако, применение неорганических материалов часто осложняется присутствием ряда немаловажных недостатков: нередко оказывается сложным вырастить кристаллы требуемых размеров хорошего качества, дороговизна получения, трудность внедрения в электронные устройства, гигроскопичность, невысокая эффективность преобразования. На фоне неорганических материалов более перспективными считаются материалы на основе органических веществ. Для них характерны: высокая НЛО восприимчивость, быстрое время отклика, низкая диэлектрическая проницаемость, большие возможности для дизайна необходимых структур, совместимость с полупроводниковыми технологиями. Всё это обуславливает их большую ценность при использовании в фотонике.

**Органические НЛО материалы.** Получение материалов на основе органических веществ, обладающих способностью к ГВГ, основано на нескольких принципах:

- для получения максимального по значению  $\beta$  необходимо наличие оптимальной длины цепи сопряжённых  $\pi$ -связей;

- в молекулах на концах этой цепи должны присутствовать доноры и акцепторы электронной плотности, где в качестве акцептора часто полезным оказывается использование нитрогруппы;

- для ГВГ необходима нецентросимметричность надмолекулярной структуры, которую часто можно достичь путём использования хиральных молекул.

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений получения органических кристаллов способных к ГВГ является синтез производных тиосемикарбазонов [2,3] (рисунок 1а), стильбенов [4] (рисунок 1б), гиппуровой кислоты [5] (рисунок 1в), в которых присутствует цепочка сопряжённых  $\pi$ -связей, способствующая значительной молекулярной гиперполяризуемости данных соединений.

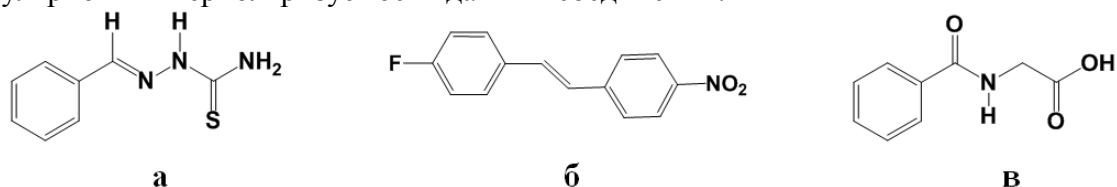


Рисунок 1. – примеры НЛО хромофоров

Также активно проводятся исследования различных солей [6-9], НЛО-свойства которых можно улучшить варьированием природы катионов и анионов, комплексные соединения органических НЛО хромофоров с переходными металлами [10,11].

К сожалению, в большинстве случаев получаемые кристаллы имеют центросимметричную структуру. Перспективным подходом к решению этой проблемы является переход от использования кристаллов к созданию плёнок по способу Ленгмюр-Блоджет [12] и полимерных материалов [13], где необходимая надмолекулярная структура создаётся под действием внешнего электрического поля. Внедренные НЛО хромофоры могут связываться с полимерной матрицей либо по принципу "гость-хозяин" за счёт межмолекулярных взаимодействий, либо используя ковалентную сшивку. Получению полимеров, в которых НЛО хромофор ковалентно связан с боковой цепью полимера, на сегодняшний день посвящено много работ [14,15], так как при использовании этого способа не происходит расслоение хромофоров и полимерной матрицы, а также сохраняется ориентация хромофоров, полученная под воздействием поля. Помимо создания тонких плёнок по методикам Ленгмюр-Блоджет и из полимеров, исследуется получение многослойных плёнок под действием электрического поля [16], которые оказываются механически более прочными.

Из экспериментальных данных известно, что для получения нецентросимметричных структур часто оказывается успешным введение в молекулу метазамещенных производных бензола. Например, в работе [17] было получено 2,4-динитрофенильное производное семичленного кетала пиридоксина, эффективность преобразования которого в 6,4 раза больше, чем у КДП.

**Заключение.** Таким образом, исходя из проведённого анализа литературы по органическим НЛО материалам можно сделать вывод, что данной области исследований на сегодняшний день уделяется очень большое внимание и во многом значительный успех зависит от совместных усилий как специалистов по органическому синтезу, так и по оптике, физике твердого тела, рентгеноструктурному анализу и выращиванию кристаллов.

**Благодарность.** Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности. Работа выполнена в рамках «Программы развития деятельности студенческих объединений КФУ» (0613/06.13.02292.005).

#### Список литературы

1) Fu S.C., Ping Y.B., Gao M.J. Structures and properties of functional metal iodates // Sci. China. Chem. 2011. V.54. P.911-922.

- 2) Santhakumari R., Ramamurthi K., Vasuki G., Yamin B.M., Bhagavannarayana G. Synthesis and spectral characterization of acetophenone thiosemicarbazone – a nonlinear optical material // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 2010. V.76. P.369-375.
- 3) Hanumantharaoa R., Kalainathan S., Bhagavannarayana G. Growth, spectral, optical, thermal, crystallization perfection and nonlinear optical studies of novel nonlinear optical crystal – Urea thiosemicarbazone monohydrate // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 2012. V.91. P.345-351.
- 4) Dinakaran P.M., Bhagavannarayana G., Kalainathan S. Synthesis, growth, structural, optical, spectral, thermal and mechanical studies of 4-methoxy 4-nitrostilbene (MONS): a new organic nonlinear optical single crystal // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 2012. V.97. P.995-1001.
- 5) Alex A.V., Philip J. Ultrasonic measurement of the elastic properties of benzoyl glycine single crystals // *Pramana.* 2004. V.62,N.1. P.87-94.
- 6) Guo D., Ren Y., Liu J., Tao X. Synthesis and crystal structures of imidazolium salts for quadratic optical nonlinearities // *Dyes pigments.* 2013. V.98. P.384-392.
- 7) Ilayabarathi P. , Chandrasekaran J. , Maadeswaran P. Synthesis, growth and characterization of l-tyrosine hydrochloride a semi-organic nonlinear optical crystal // *Optik.* 2013. V.124. P.1125-1127.
- 8) Peramaiyan G., Pandi N., Vijayan P., Bhagavannarayana G., Kumar R. M. Crystal growth, structural, thermal, optical and laser damage threshold studies of 8-hydroxyquinolinium hydrogen maleate single crystals // *J. Cryst. Growth.* 2013. V.375. P.6-9.
- 9) Sankar R., Ragahvan C.M., Kumar R. M., Jayavel R. Growth and characterization of bis-glycine sodium nitrate (BGSN), a novel semi-organic nonlinear optical crystal // *J. Cryst. Growth.* 2007. V.309. P.30-36.
- 10) Prasad L.G., Krishnakumar V., Nagalakshmi R. Growth and characterization of semi-organic nonlinear optical crystal: Sodium 2,4-dinitrophenolate monohydrate // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 2013. V.110. P.377-382.
- 11) Andraud C., Maury O. Lanthanide Complexes for Nonlinear Optics: From Fundamental Aspects to Applications // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. P.4357-4371.
- 12) Ashwell G.J. Langmuir-Blodgett films: molecular engineering of non-centrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications // *J. Mater. Chem.* 1999. V.9. P.1991-2003.
- 13) Cho M.J. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V.33. P.1013-1058.
- 14) Samyn C., Verbiest T., Persoons A. Second-order non-linear optical polymers // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V.21. P.1-15.
- 15) Zhu W. et al. Preparation and Nonlinear Optical Properties of Two Acrylate Polymers Bearing Different Long Conjugated Pendants // *Polym. Sci. Ser. A.* 2011. V.53,N.3. P.224-231.
- 16) Wang S., Zhao L., Zhang X., Zhang X., Shi Z., Cui Z., Chen X., Yang Y. Electric-field-induced layer-by-layer fabrication of stable second-order nonlinear optical films // *Polym. Int.* 2009. V.58. P.933-938.
- 17) Strel'nik A.D. et al. Structural and spectral characterization of novel non-centrosymmetric 2,4-dinitrobenzene derivative // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 2014. V.117. P.793-797.