

СВЯЗЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА С ГЕНЕРАЦИЕЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ОКГ

Б.Л. Давыдов, Л.Л. Деркачева, В.В. Дукина,
М.Е. Жаботинский, В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева,
И.А. Самохина

В последнее время появилось несколько сообщений о наблюдении интенсивной генерации второй гармоники излучения ОКГ на неодимовом стекле в молекулярных кристаллах [1-3]. Выбор веществ, использованных для удвоения частоты, был, по сути дела, случайным. В настоящей работе сообщается о наблюдении связи между эффективностью генерации второй гармоники и природой электронных переходов молекул. Обнаруженная связь позволяет качественно оценивать нелинейные свойства молекулярных кристаллов, исходя из структуры составляющих его молекул.

Известно, что для получения эффективного преобразования необходимо согласование фаз первой и второй гармоник излучения и наличие достаточно большой нелинейной восприимчивости, $\chi^{NL}(2\omega)$ [4]. $\chi^{NL}(2\omega)$ отлична от нуля только в случае, когда кристаллы не имеют центра симметрии [1]. В силу резонансного характера этой восприимчивости наибольший вклад в $\chi^{NL}(2\omega)$ дает разрешенный электронный переход, ближайший к частоте 2ω . Поэтому при анализе удвоения частоты можно ограничиться рассмотрением системы двух уровней. Для такой системы $\chi^{NL}(2\omega)$ пропорциональна квадрату матричного элемента перехода и изменению диагональной составляющей дипольного момента [4]. Для того, чтобы $\chi^{NL}(2\omega)$ была большой, необходимо, чтобы электронный переход обладал большой интенсивностью и сопровождался переориентацией или значительным изменением дипольного момента молекул. Из известных типов электронных переходов ($\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\pi^*$, внутримолекулярный перенос заряда и т. д. [5]) таким условиям прежде всего удовлетворяет внутримолекулярный перенос заряда. Он обычно наблюдается в молекулах, в состав которых входят бензолные кольца или другие системы сопряженных связей с заместителями донорного (NH_2 , OH , OCH_3 , галогены, CH_3) или акцепторного ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$, COOH , SO_3H , NO_2) типа. Заместители приведены в порядке уменьшения донорных или акцепторных свойств [6]. Если наличие внутримолекулярного переноса заряда действительно является одним из условий эффективной генерации второй гармоники, то наибольшую нелинейную восприимчивость, $\chi^{NL}(2\omega)$, должны иметь молекулы, у которых донорные и акцепторные группы входят в сопряженную π -электронную систему.

Для экспериментального доказательства влияния природы электронных переходов на эффективность генерации второй гармоники было исследовано более сотни органических соединений. Эксперименты проводились с веществами в порошкообразном состоянии, на установке, отличающейся от системы, описанной в работе [2] наличием монохроматора, использованного для выделения излучения второй гармоники. Плотность мощности возбуждения составляла $\sim 100 \text{ Мвт/см}^2$. Эффективность преобразования определялась сравнением с порошкообразным ниобатом лития. Связь эффективности генерации второй гармоники с переносом заряда лучше всего демонстрируется на примере веществ, приведенных в таблице.

№ Структурная формула

Эффективность
генерации второй гармоники

1		3
2		10
3		0,1
4		0,1
5		10
6		10
7	Li NbO ₃	10

Звездочкой помечены асимметрические атомы углерода. Доноры заключены в круглые скобки, акцепторы – в прямые.

Первое вещество имеет донорную -NH- группу, второе, пятое и шестое – донорную и акцепторную группы, связанные с бензольным кольцом. Возбуждение таких веществ должно сопровождаться внутримолекулярным переносом заряда [5]. Все эти вещества обладают заметной эффективностью генерации второй гармоники. Третье вещество отличается от первого наличием дополнительного асимметрического атома углерода, отделяющего донорную -NH- группу от бензольного кольца. Это затрудняет внутримолекулярный перенос заряда и сопровождается резким падением эффективности генерации второй гармоники, несмотря на отсутствие центра симметрии. Четвертое вещество имеет бензольное кольцо с двумя заместителями одинакового (донорного) типа в пара-положении. В этом случае дипольные моменты, индуцированные переносом заряда, взаимно вычитаются. При этом эффективность генерации второй гармоники падает. Во всех остальных исследованных соединениях эффективное преобразование частоты (порядка ниобата лития) наблюдается лишь в тех случаях, когда вследствие наличия донорных и акцепторных заместителей, связанных с сопряженной системой, первый разрешенный электронный переход сопровождается переносом заряда.

Таким образом, наряду с требованием отсутствия центра симметрии, существование переноса заряда при возбуждении молекул, является одним из наиболее важных условий, определяющих величину нелинейной восприимчивости, $\chi^{NL(2\omega)}$, от которой зависит эффективность генерации второй гармоники ОКГ в молекулярных кристаллах.

Институт радиотехники
и электроники
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
2 июня 1970 г.

Литература

- [1] S.K.Kurtz, T.T.Perry. J. Appl. Phys., 39, 3798, 1968.
 - [2] M.Bass, D.Bua, R.Mozzi, R.Monchamp. Appl. Phys. Lett., 15, 393, 1969.
 - [3] Л.Д.Деркачева, А.И.Крымова, Н.П.Сопина. Письма в ЖЭТФ, 11, 469, 1970.
 - [4] Н.Фломберген. Нелинейная оптика. М., Изд. Мир, 1966.
 - [5] Т.Г.Мейстер. Электронные спектры многоатомных молекул. М., Изд. Наука, 1969.
 - [6] П.Каррер. Курс органической химии. Л., Госнаучтехизд. хим. лит. , 1962. стр. 516
-