

УДК 530.182, 548.55

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛ НА БАЗЕ

2,6-DIAMINOPYRIDINE: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

И.М. Павловец^а, М.И. Фокина^а, С.И. Драгута^б, Т.В. Тимофеева^б, И.Ю. Денисюк^а^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, pvlvts@gmail.com^б Университет Нью-Мехико, Лас-Вегас, США, sergiudraguta@gmail.com

Представлены исследования нового нелинейно-оптического материала на основе нелинейно-оптической хромофоры (4-Nitrophenol) и аминопиридина (2,6-Diaminopyridine). Представлены результаты расчетов упаковки молекул в кристаллическом соединении на основе данных компонент, согласно которым конечное вещество должно иметь нецентросимметричную кристаллическую решетку, что предопределяет наличие нелинейно-оптического отклика второго порядка. Проведенные в настоящей работе исследования подтверждают эти расчеты. Приведены результаты экспериментов по со-кристаллизации компонент и по последующей рекристаллизации полученного вещества для получения формы монокристаллов, установлены оптимальные условия для синтеза молекулярных кристаллов из данных компонент. Получены достаточно крупные однородные кристаллы, что позволило: снять их спектры в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, определить их нелинейно-оптические характеристики и уровень однородности. Представлены их оптические (пропускание и удельная лазерная прочность) и нелинейно-оптические характеристики. Для наблюдения и измерения нелинейно-оптических свойств собрана установка, реализующая метод относительных измерений нелинейно-оптического отклика, в качестве эталона для сравнения использовался кристалл титанил-фосфата калия, приведены результаты по эффективности преобразования основного излучения лазера во вторую оптическую гармонику, относительно сигнала, полученного при помощи кристалла титанил-фосфата калия. Полученные результаты показывают, что молекулярный со-кристалл на базе 2,6-Diaminopyridine является перспективным нелинейно-оптическим материалом для генерации второй оптической гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм).

Ключевые слова: молекулярный кристалл, рост кристаллов, генерация второй гармоники, со-кристаллы, 2,6-Diaminopyridine.

NONLINEAR OPTICAL MOLECULAR CRYSTAL BASED

ON 2,6-DIAMINOPYRIDINE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

I.M. Pavlovets^a, M.I. Fokina^a, S.I. Draguta^b, T.V. Timofeeva^b, I.Yu. Denisjuk^a^a ITMO University, Saint Petersburg, Russia, pvlvts@gmail.com^b New Mexico Highlands University, ^b Las Vegas, NM 87701, USA, sergiudraguta@gmail.com

The paper deals with investigation of a new nonlinear optical material based on nonlinear optical chromophore (4-Nitrophenol) and aminopyridine (2,6-Diaminopyridine). Calculation results are presented for molecular packing in the crystalline compound, based on the given components. According to these results the finite material must have a non-centrosymmetric lattice, which determines the presence of the second order nonlinear optical response. Investigations carried out in this work confirm these calculations. Results of experiments are given describing the co-crystallization of these components and the following re-crystallization of the obtained material. In order to get a monocrystal form, the optimal conditions for the synthesis of molecular crystals based on these components are determined. Sufficiently large homogeneous crystals are obtained, that gave the possibility to record their spectra in the visible and near infrared parts of the spectrum, to determine their nonlinear optical properties and the level of homogeneity. Their optical (optical transmission and optical laser damage threshold) and nonlinear optical properties are presented. For observation and measurement of the nonlinear optical properties an installation was built which implements the comparative method for measurements of nonlinear optical properties. A potassium titanyl oxide phosphate crystal was used as a sample for comparison. Results are given for the conversion efficiency of the primary laser radiation in the second optical harmonic relative to the signal obtained on the potassium titanyl oxide phosphate crystal. Obtained results show that the molecular co-crystal based on 2,6-Diaminopyridine is a promising nonlinear optical material for generating the second optical harmonic on the Nd: YAG laser (532 nm).

Keywords: molecular crystal, crystal growth, the second harmonic generation, co-crystals, 2,6-Diaminopyridine.

Введение

Нелинейно-оптические материалы важны для развития фотоники и оптоэлектроники. В последние годы особый интерес уделяется органическим материалам ввиду высокого значения их нелинейно-оптических коэффициентов и простоты изготовления, а также низких значений диэлектрической проницаемости, высокой поляризуемости молекул [1]. Кроме того, структуру таких соединений можно настроить на молекулярном уровне, точно управляя их оптическими свойствами. Для эффективной генерации второй гармоники требуются сильно поляризуемые молекулы с электронодонорными и акцепторными группами на концах пи-сопряженной системы, а также нецентросимметричная кристаллическая структура [1].

Гетероциклические молекулы аминопиридинового ряда, помимо использования с нитрофенольными хромофорами [2], используются в качестве лиганда в металлоорганических комплексах [3, 4], а также в паре с различными кислотами [5, 6]. В настоящей работе представлено получение и исследование со-кристалла с нецентросимметричной кристаллической решеткой, получаемого путем со-кристаллизации нелинейно-оптической хромофоры 4-Nitrophenol (4N) и аминопиридина 2,6-Diaminopyridine (26DAP). Работа является продолжением цикла работ, например [7].

Экспериментальная часть

Синтез материалов и рост кристаллов. Для получения органических кристаллов 2,6-Diaminopyridine (26DAP, SIGMA ALDRICH CAS-No. 141-86-6) растворялся в горячем толуоле (0,05 г на 5 мл), полученный раствор смешивался с раствором 4-Nitrophenol (4N, SIGMA ALDRICH CAS-No. 100-02-7) в толуоле (0,128 г на 15 мл), с последующим контролируемым испарением в ограниченном объеме при 45°C. Следует отметить, что получаемые таким образом органические соединения нерастворимы в толуоле, в связи с чем они выпадают в виде осадка в течение нескольких часов и имеют форму пленок толщиной 150–200 мкм (рис. 1, а). В общем виде процесс синтеза впервые описан в [2].

Так как многие органические кристаллы склонны к полиморфизму, мы использовали рентгеноструктурный анализ для подтверждения исследованной ранее молекулярной и кристаллической структуры полученного со-кристалла. Анализ показал, что выращенные нами кристаллы имеют нецентросимметричную структуру, соответствующую описанной ранее в [2]. Структура молекул и нецентросимметричная упаковка молекул в кристалле показаны на рис. 1.

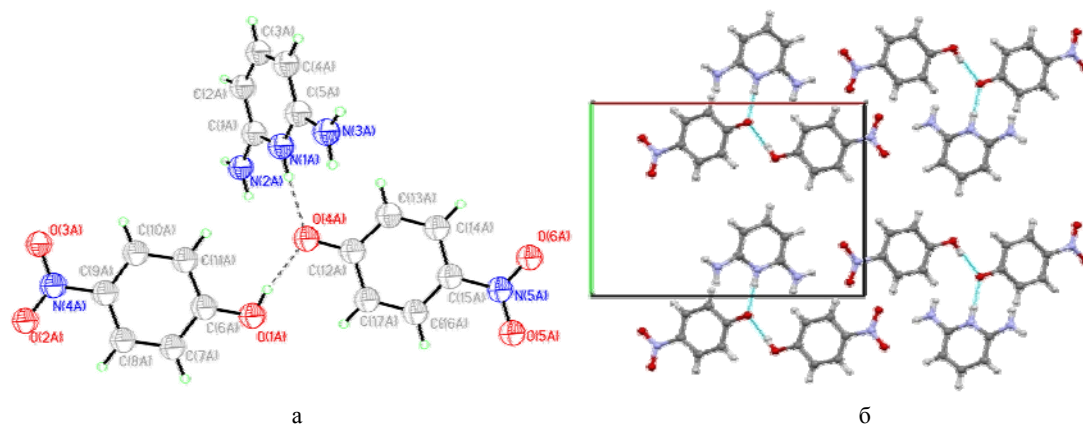


Рис. 1. Структура молекулы 2,6-Diaminopyridine+4-Nitrophenol (а) и расположение молекул в кристаллической решетке (б)

Поскольку молекулярные кристаллы могут иметь различные формы, что не является редкостью для органических соединений [8], для получения оптимальной монокристаллической формы полученное вещество, после испарения толуола, было перекристаллизовано из изопропилового спирта. Для этого оно растворялось в изопропиловом спирте с последующим медленным испарением при 30°C (рис. 2, б) в течение 14 суток. При анализе полученных образований видно, что кристаллы после перекристаллизации имеют монокристаллическую форму.

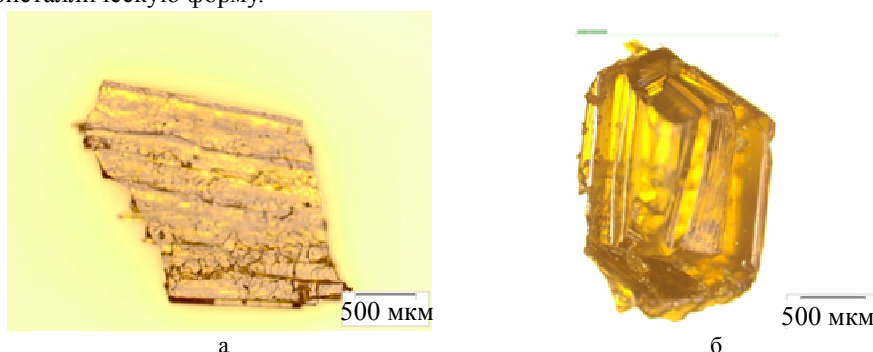


Рис. 2. Общий вид кристаллов 26DAP+4N: после со-кристаллизации компонент (а); после перекристаллизации (б)

Экспериментальная установка для генерации второй гармоники. Схема установки для изменения нелинейных коэффициентов путем генерации второй гармоники представлена на рис. 3. В качестве источника излучения использовался Nd:YAG-лазер (LF-117) 1, работающий в импульсном режиме на длине волны 1064 нм длительностью импульса 15 нс и частотой повторения импульсов 10 Гц. На пути

лазерного луча устанавливались светофильтры: 2 – для отсеечения излучения лампы накачки и 3 – для уменьшения энергии излучения до 258 мДж. Часть излучения отводилась светоделительной пластинкой 4 для контроля уровня мощности на фотодетектор 11, подключенный к одному из каналов двухканального осциллографа 12. Луч лазера (7 мм в поперечнике) уменьшался оптической системой из двух линз 5 и 6 до размера 1,45 мм в диаметре и падал под нормальным углом на исследуемый образец 7. Затем излучение второй гармоники (532 нм) собиралось линзой 8 и направлялось на фотодетектор 10 с зоной чувствительности 420–675 нм, подключенный к осциллографу 12, на котором происходила регистрация полученного сигнала. Перед фотоприемником устанавливался светофильтр 9, отсекающий основное излучение лазера длиной волны 1064 нм.

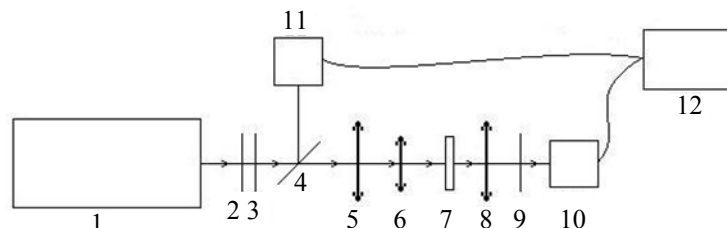


Рис. 3. Принципиальная оптическая схема экспериментальной установки для исследования и наблюдения второй оптической гармоники: 1 – Nd:YAG-лазер; 2, 3, 9 – светофильтры; 4 – светоделительная пластинка; 5, 6, 8 – линзы; 7 – исследуемый образец; 10, 11 – фотодетекторы; 12 – двухканальный осциллоскоп

Результаты и их обсуждения

Удельная оптическая плотность мощности. Когда материал выбран для нелинейно-оптических применений, одной из наиболее важных его характеристик будет являться порог разрушения при работе с мощными лазерными источниками излучения. Поскольку в нелинейно-оптических процессах задействованы источники излучения с высоким уровнем оптической интенсивности, используемые материалы должны быть пригодны для работы с мощными лазерными источниками. Этот параметр является ключевым, в связи с которым были отсеяны некоторые нелинейно-оптические органические материалы [9]. Плотность мощности рассчитывали, используя формулу: $U = E/(\tau \cdot A)$, где U – плотность мощности, E – падающая на образец энергия, мДж; τ – длительность импульса, с; A – размер пучка, см². Установленный порог лазерной прочности для данного органического материала получился 1,01 ГВт/см², что на порядок превосходит установленный порог кристалла дигидрофосфата калия (KDP) (0,2) по данным статьи [10].

Оптическое пропускание. Спектр пропускания исследуемых кристаллов был получен с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в диапазоне 190–1100 нм и показан на рис. 4. Линия поглощения находится около 450 нм. Полученный спектр показывает, что кристаллы имеют пропускание порядка 50% на длинах волн 460–1100 нм, в связи с чем их можно использовать в качестве генераторов второй оптической гармоники для лазеров на базе Nd:YAG (532 нм).

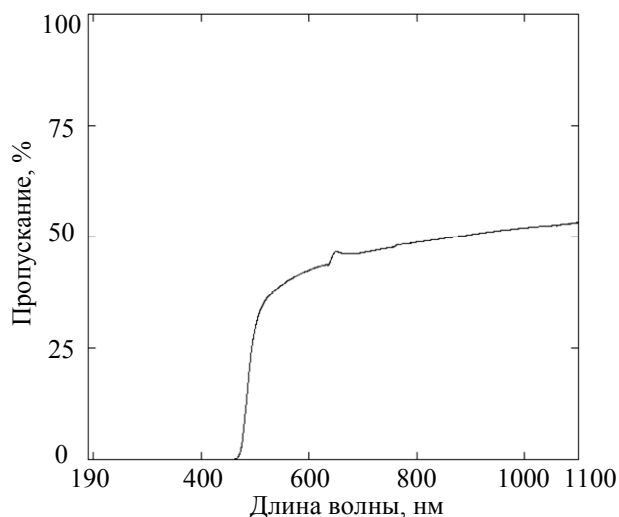


Рис. 4. Спектр оптического пропускания кристаллов 26DAP+4N

Нелинейно-оптические характеристики. Эффективность генерации второй оптической гармоники исследовалась в настоящей работе методом относительного сравнения двух образцов, нелинейные восприимчивости одного из которых известны (Kurtz and Perry technique [11]). Для этого использовалась установка, описанная ранее на рис. 3. Для количественной оценки нелинейной восприимчивости молеку-

лярных кристаллов 26DAP+4N было произведено сравнение данных кристаллов с кристаллами титанил-фосфата калия (КТР). В результате установлено, что кристаллы 26DAP+4N превосходят по уровню нелинейно-оптического отклика кристаллы КТР, что определяет их как перспективные молекулярные кристаллы для нелинейно-оптических применений.

Оценка величины нелинейно-оптического коэффициента с учетом толщины образцов и разупорядочения кристаллических областей, попадающих в луч лазера, дает величину около 20 пм/В, что позиционирует материал, как имеющий высокие нелинейные параметры.

Заключение

Получены монокристаллы (со-кристаллы 2,6-Diaminopyridine и 4-Nitrophenol) с нецентросимметричной кристаллической решеткой, выращенные методом медленного испарения растворителя при фиксированной температуре. Установлен порог удельной лазерной прочности исследуемого молекулярного кристалла, который оказался выше, чем у кристалла дигидрофосфата калия. Полученный оптический спектр пропускания показывает наличие окна прозрачности на длинах волн 460–1100 нм, что необходимо при его использовании для генерации второй гармоники неодимового лазера (532 нм). Проведенные измерения нелинейно-оптических коэффициентов полученных молекулярных кристаллов позиционируют их как перспективный материал для применения в качестве генераторов высших оптических гармоник, в частности, Nd:YAG-лазеров.

Авторы Т.В. Тимофеева и С.И. Драгута выражают благодарность National Science Foundation (NSF) за поддержку по гранту DMR-0934212 (PREM).

Reference

1. Debrus S., Ratajczak H., Venturini J., Pincon N., Baran J., Barycki J., Glowiak T., Pietraszko A. Novel nonlinear optical crystals of noncentrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules. *Synthetic Metals*, 2002, vol. 127, no. 1-3, pp. 99–104. doi: 10.1016/S0379-6779(01)00607-5
2. Prakash M.J., Radhakrishnan T.P. SHG active salts of 4-nitrophenolate with H-bonded helical formations: structure-directing role of ortho-aminopyridines. *Crystal Growth and Design*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 721–725. doi: 10.1021/cg049763e
3. Srineevasan R., Rajasekaran R. Growth and optical studies of 2-aminopyridine bis thiourea zinc sulphate (2-APTZS) single crystals for NLO applications. *Journal of Molecular Structure*, 2013, vol. 1048, pp. 238–243. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.05.052
4. Qin J., Su N., Dai C., Yang C., Liu D., Day M.W., Wu B., Chen C. A tetrahedral coordination compound for second-order nonlinear optics: synthesis, crystal structure and SHG of Zn(2-NH₂py)₂Cl₂. *Polyhedron*, 1999, vol. 18, no. 26, pp. 3461–3464.
5. Dhanaraj P.V., Rajesh N.P., Bhagavannarayana G. Synthesis, crystal growth and characterization of an organic NLO material: Bis(2-aminopyridinium) maleate. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 16, pp. 3441–3445. doi: 10.1016/j.physb.2010.05.020
6. Shkir M., Riscob B., Bhagavannarayana G. Synthesis, growth, structural, spectroscopic, crystalline perfection, second harmonic generation (SHG) and thermal studies of 2-aminopyridinium picrate (2APP): A new nonlinear optical material. *Solid State Sciences*, 2012, vol. 14, no. 7, pp. 773–776. doi: 10.1016/j.solidstatedsciences.2012.04.022
7. Draguta S., Leonova E., Fokina M., Denisyuk I., Timofeeva T.V. N,N-Diethyl-4-[(E)-(pyridin-3-yl)diazanyl] aniline. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2013, vol. 69, no. 8, p. o1280. doi: 10.1107/S1600536813019545
8. Hameeda A.S.H., Yub W.C., Chenb Z.B., Taia C.Y., Lan C.W. An investigation on the growth and characterization of DAST crystals grown by two zone growth technique. *Journal of Crystal Growth*, 2005, vol. 282, no. 1-2, pp. 117–124. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.107
9. Bhar G.C., Choudhary A.K., Kumbhakar P. Study of laser induced damage threshold and effect of inclusions in some nonlinear crystals. *Applied Surface Science*, 2000, vol. 161, no.1, pp. 155–162. doi: 10.1016/S0169-4332(00)00276-2
10. Vijayan N., Bhagavannarayana G., Babu R.R., Gopalakrishnan R., Mourya K.K., Ramasamy P. A comparative study on solution- and Bridgman-grown single crystals of benzimidazole by high-resolution X-ray diffractometry, Fourier transform infrared, microhardness, laser damage threshold, and second-harmonic generation measurements. *Crystal Growth and Design*, 2006, vol. 6, no. 6, pp. 1542–1546. doi: 10.1021/cg060002g
11. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, 1968, vol. 39, no. 8, pp. 3798–3813. doi: 10.1063/1.1656857

Павловец Илья Михайлович

– инженер-исследователь, аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, pvlvts@gmail.com

Фокина Мария Ивановна

– кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, mari2506@rambler.ru

Драгута Сергей Ильич

– аспирант, Университет Нью-Мехико, Лас-Вегас, США, sergiudraguta@gmail.com

Тимофеева Татьяна Владимировна

– кандидат химических наук, главный исследователь, Университет Нью-Мехико, Лас-Вегас, США, tvtimofeeva@nmhu.edu

- Денисюк Игорь Юрьевич* – доктор физико-математических наук, зав. кафедрой, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, denisiuk@mail.ifmo.ru
- Илиа М. Павловец* – research engineer, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, pvlvts@gmail.com
- Мария И. Фокина* – Associate professor, PhD, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, mari2506@rambler.ru
- Sergiu I. Draguta* – Graduate student, MS, New Mexico Highlands University, Las Vegas, NM 87701, USA, sergiudraguta@gmail.com
- Tatiana V. Timofeeva* – Principal investigator, New Mexico Highlands University, Las Vegas, NM 87701, USA, tvtimofeeva@nmhu.edu
- Igor Yu. Denisyuk* – Department head, D.Sc., senior scientist, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, denisiuk@mail.ifmo.ru

Принято к печати 03.04.14

Accepted 03.04.14