

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ НЕЛИНЕЙНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХРОМОФОРОВ

М. С. Китай^{1*}, Е. В. Полуни², Е. А. Рыкова³,
А. А. Сафонов³, В. И. Соколов¹

УДК 541.651.22

¹ Институт фотонных технологий, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской АН, Москва, Россия; e-mail: mkitai@mail.ru

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской АН, Москва, Россия

³ Центр фотохимии, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской АН, Москва, Россия

(Поступила 22 августа 2019)

Рассмотрены возможные модификации структуры хромофоров с нелинейными оптическими свойствами за счет присоединения к акцепторному участку молекулы атомов фтора и фторсодержащих групп. Изучен ряд нелинейных хромофоров на основе *N*-этил-*N*-(2-гидроксиэтил)-4-фенилазоанилина, модифицированных присоединением к акцепторному участку атомов фтора и фторсодержащих групп, для которых проведен квантово-химический расчет дипольных моментов и первых гиперполяризуемостей, найдены положения максимумов в электронном спектре поглощения, величины малликеновских зарядов на атомах. Показано, что присоединение атомов фтора и фторсодержащих групп к акцепторному участку молекулы хромофора приводит к изменению (увеличению) “параметра эффективности”, определяемого как произведение дипольного момента и первой гиперполяризуемости. Оценены основные параметры волноводного модулятора из электрооптического полимерного композита с внедренными в него фторсодержащими хромофорами.

Ключевые слова: хромофоры с нелинейными оптическими свойствами, квантово-химический расчет, акцептор, донор, дипольный момент, фторсодержащая группа, эффект Поккельса, гиперполяризуемость, электрооптический модулятор.

Possible modifications of the structure of chromophores that have nonlinear optical properties due to the addition of fluorine atoms and fluorine-containing groups to the acceptor site of the molecule are considered. Quantum chemical calculations of dipole moments and first hyperpolarizability were performed for a number of nonlinear chromophores based on *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-4-phenylazoaniline and modified by the addition of fluorine atoms and fluorine-containing groups to the acceptor site. Positions of maxima in the electron absorption spectrum and the values of Mulliken charges on atoms are also found. It is shown that the addition of fluorine atoms and fluorine-containing groups to the acceptor site of the chromophore molecule leads to a change (increase) in the “efficiency parameter”, defined as the product of the dipole moment by the first hyperpolarizability. The main parameters of a waveguide modulator made of the electro-optical polymer composite with fluorine-containing chromophores embedded in it are estimated.

Keywords: chromophores with nonlinear optical properties, quantum chemical calculation, acceptor, donor, dipole moment, fluorine-containing group, Pockels effect, hyperpolarizability, electro-optical modulator.

CALCULATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF OPTICAL NONLINEAR FLUORINE-CONTAINING CHROMOPHORES

M. S. Kitai^{1*}, E. V. Polunin², E. A. Rykova³, A. A. Safonov³, V. I. Sokolov¹ (¹ Institute on Photonic Technologies, Federal Research Center “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: mkitai@mail.ru; ² N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; ³ Center of Photochemistry, Federal Research Center “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia)

* Автор, с которым следует вести переписку.

Введение. В настоящее время нелинейные хромофоры (НЛХ) широко применяются в оптоэлектронике и радиофотонике [1—5]. С использованием композитных материалов, представляющих собой полимерную матрицу с внедренными в нее молекулами НЛХ, можно реализовать различные оптические устройства передачи, обработки, записи и хранения информации. Во многих случаях на практике применяются дипольные НЛХ — симметричные органические молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом. В молекулах такого типа заместители, уменьшающие электронную плотность в сопряженной π -системе, являются акцепторами, а группы, повышающие электронную плотность, — донорами. Акцепторная и донорная группы соединены π -мостиком, что обеспечивает сверхбыстрое изменение электронной плотности и сильную нелинейную зависимость поляризуемости от приложенного электрического поля. Изменение поляризуемости сопровождается изменением показателя преломления материала (электрооптический эффект Погкельса), что обеспечивает возможность сверхбыстрой модуляции оптического излучения [3—6]. Большинство работ, посвященных синтезу новых НЛХ для электрооптических модуляторов, направлены на увеличение собственного дипольного момента и 1-й гиперполяризуемости молекул хромофоров (см., например, [2] и ссылки там).

Известно, что атом фтора F обладает наибольшей электроотрицательностью по шкале Полинга. Поэтому можно ожидать, что любой из вариантов присоединения атомов фтора и/или перфторалкильных групп к акцепторной части НЛХ способствует увеличению его дипольного момента и первой гиперполяризуемости.

Цель настоящей работы — количественный расчет возможности увеличения дипольного момента и первой гиперполяризуемости с использованием атомов фтора и трифторметильной группы в качестве заместителей.

Постановка задачи. Важной практической задачей является синтез новых композитных полимеров с внедренными НЛХ, обладающих большим электрооптическим коэффициентом r_{33} . В частности, такие материалы востребованы для создания сверхвысокоскоростных оптических модуляторов и переключателей для “телекоммуникационных” диапазонов длин волн в областях 1.3 и 1.5 мкм (с частотой модуляции до десятков и даже 100 ГГц, что соответствует так называемому *C*-диапазону или превышает его). Классическая схема модулятора приведена на рис. 1. Одномодовые волноводы, образующие интерферометр Маха—Цендера, изготовлены из электрооптического полимерного композита, причем диполи хромофоров ориентированы в основном вдоль оси *Z*, что осуществляется с использованием коронного разряда или приложением постоянного электрического поля [3—6]. На вход модулятора подается линейно поляризованная электромагнитная волна 1, электрический вектор которой направлен вдоль оси *Z*. Далее падающая волна делится на две волны, которые распространяются в верхнем 3 и нижнем 4 плечах интерферометра и интерферируют на выходе из него, формируя модулированный выходной сигнал 2. Модуляция излучения происходит за счет изменения разности фаз этих волн под действием управляющего электрического поля *E*. Это поле возникает при подаче напряжения на управляющий электрод 5 длиной *L*, так что вектор *E* направлен вдоль оси *Z*. Работа электрооптического модулятора (рис. 1) основана на эффекте Погкельса, согласно которому изменение показателя преломления *n* полимерного композита с введенными в него хромофорами пропорционально *E*.

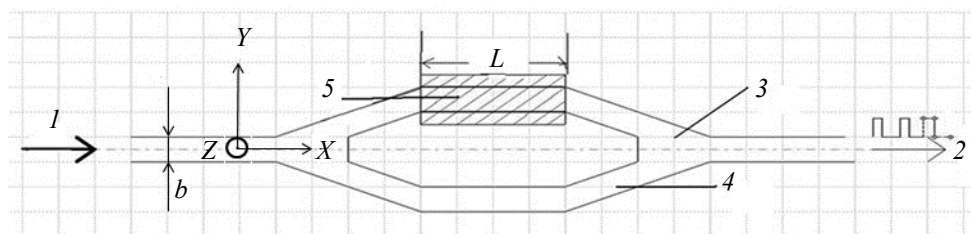


Рис. 1. Схема электрооптического модулятора на основе волноводного интерферометра Маха—Цендера; *X*, *Y*, *Z* — оси лабораторной декартовой системы координат

В постановке задачи имеется ряд новых моментов.

1. Ранее возможность модификации структуры и электрооптических свойств хромофоров за счет присоединения к акцепторной части молекулы атомов фтора и фторсодержащих групп целенаправленно не исследовалась. Традиционно для увеличения дипольного момента и 1-й гиперполяризуемо-

сти хромофоров к акцепторной части НЛХ присоединяют группу NO₂ [7, 8]. В настоящей работе сравниваются эти два способа.

2. Электрооптические полимерные композиты с внедренными молекулами НЛХ обладают, как правило, заметным собственным поглощением, особенно в диапазоне 1530—1565 нм, в котором работает большинство электрооптических модуляторов. Это поглощение обусловлено обертонами и составными частотами колебаний атомов, входящих в состав полимера и хромофора, в частности обертонами С–Н-колебаний. Замена атомов водорода на более тяжелые атомы фтора приводит к смещению колебательных полос поглощения в длинноволновую сторону, в результате чего открываются “окна прозрачности” для этих длин волн [9]. В этом преимущества использования хромофоров, модифицированных фторсодержащими группами.

Важнейшими электрическими характеристиками молекул НЛХ являются дипольный момент D_0 , линейная поляризуемость α и квадратичная поляризуемость β . Зависимость дипольного момента D от напряженности приложенного к молекуле электрического поля E можно записать в виде разложения в ряд по степеням E (при этом $E/E_0 \ll 1$, где $E_0 \approx 10^{11}$ В/м — напряженность внутримолекулярного электрического поля [8]):

$$D_i = D_{0i} + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \dots, \quad (1)$$

где D_i — i -я компонента полного дипольного момента НЛХ; D_{0i} — i -я компонента постоянного, не зависящего от E дипольного момента; α_{ij} — тензор линейной поляризуемости; β_{ijk} — тензор квадратичной поляризуемости (гиперполяризуемости 1-го порядка); индексы i, j, k соответствуют декартовым координатам X, Y, Z , относящимся к молекуле хромофора. Здесь и далее используем правило суммирования по повторяющимся индексам. Тензоры α_{ij} и β_{ijk} зависят от частоты приложенного электрического поля.

Вектор макроскопической поляризации P композита (полимерной матрицы с внедренными в нее молекулами НЛХ) по аналогии с уравнением (1) [2]:

$$P_i = P_{0i} + \epsilon_0(\chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \dots). \quad (2)$$

Здесь P_i и P_{0i} — i -е компоненты векторов полной и постоянной поляризации; $\epsilon_0 = 8.85$ пФ/м — электрическая постоянная; $\chi_{ij}^{(1)}$ — тензор линейной электрической восприимчивости; $\chi_{ijk}^{(2)}$ — тензор квадратичной восприимчивости композита; индексы i, j, k соответствуют лабораторной декартовой системе координат X, Y, Z (рис. 1).

Если средний дипольный момент хромофоров совпадает с направлением электрического поля волноводной моды и направлением управляющего электрического поля E (рис. 1), то 1-я гиперполяризуемость, относящаяся к одной молекуле НЛХ, сводится к коэффициенту β_{zzz} , тензор квадратичной восприимчивости полимерного композита задается выражением [11—13]:

$$\chi_{zzz}^{(2)} = Nf(\beta_{zzz}/\epsilon_0)\langle \cos^3\theta \rangle, \quad (3)$$

где N — концентрация молекул хромофора в композите; f — фактор локального поля, описывающий отличие электрического поля, действующего на молекулу хромофора в композите, от приложенного поля; f зависит от формы НЛХ, диэлектрической проницаемости полимерной матрицы, типа композита (система “хозяин-гость”) и может принимать значения от 0.1 до 5 [2]; θ — угол между дипольным моментом отдельного хромофора и осью Z лабораторной системы координат; множитель $\langle \cos^3\theta \rangle$ связан с усреднением по ансамблю НЛХ.

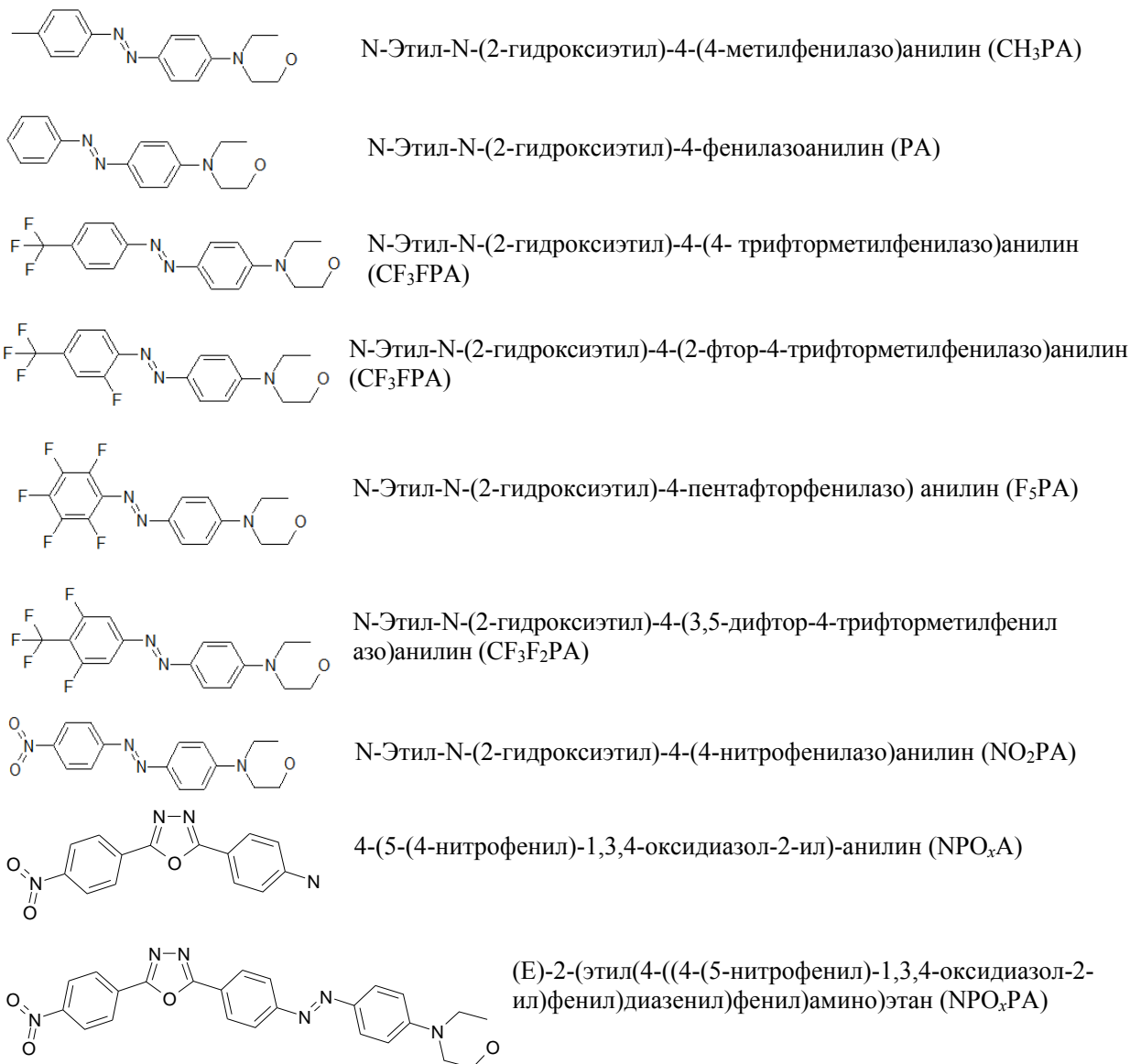
Основными параметрами, характеризующими электрооптический модулятор на основе волноводного интерферометра Маха—Цендера, являются электрооптический коэффициент r_{33} и полуволновое напряжение V_π [11—13]:

$$r_{33} = (-2/n^4)\chi_{zzz}^{(2)}, \quad (4)$$

$$V_\pi = \lambda(h/2)(r_{33}Ln^3), \quad (5)$$

где λ — длина волны излучения в вакууме; h — толщина волновода; n — показатель преломления композита вдоль оси Z лабораторной системы отсчета. Как следует из (4), (5), параметры r_{33} и V_π зависят от $\chi_{zzz}^{(2)}$ и длины активного участка L волновода. Параметры модулятора из полимерного композита с внедренными в него фторсодержащими хромофорами могут быть вычислены по формулам (3)—(5) через 1-ю гиперполяризуемость β_{zzz} , относящуюся к одной молекуле НЛХ.

Методики расчета электрических параметров фторсодержащих хромофоров. Исследованы НЛХ, модифицированные присоединением атомов фтора и фторсодержащих групп к акцепторному участку молекулы:



С использованием квантово-химических расчетов определены параметры НЛХ: дипольные моменты D_0 ; 1-е гиперполяризуемости β_{zzz} для $\lambda = 1.30$ и 1.55 мкм; распределения электронной плотности в молекуле хромофора, представленные малликовскими зарядами на атомах; положения и интенсивности основных линий спектра электронного поглощения.

Для расчета электронных спектров поглощения использована программа ORCA [13, 14], дипольных моментов и гиперполяризуемостей — программа Firefly [16]. Расчет геометрии молекул хромофоров в основном состоянии проведен методом теории функционала плотности (DFT) с функционалом PBE в двухэкспонентном базисе SVP [17]. Энергии возбужденных электронных состояний получены методом DFT с зависимостью от времени (TDDFT) с функционалом PBE в трехэкспонентном базисе TZVP [14—17]. Дипольные моменты и гиперполяризуемости рассчитаны методом Хартри-Фока в базисе TZVP. Характеристики НЛХ представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные электрические параметры молекул нелинейных хромофоров

№	Хромофор	D_0 , Дебай	$\beta_{ZZZ} \cdot 10^{-3}$, а.е.		$S \cdot 10^{-3}$, Дебай \times а.е. (1550 нм)	λ_{\max} , нм
			1550 нм	1300 нм		
1	CH ₃ PA	3.92	3.92	4.05	15.4	414
2	PA	4.69	4.64	4.80	21.8	412
3	CF ₃ PA	8.88	6.52	6.76	57.9	421
4	CF ₃ FPA	8.72	7.43	7.71	64.8	426
5	F ₅ PA	8.33	6.71	6.97	55.9	416
6	CF ₃ F ₂ PA	11.65	8.12	8.42	94.6	420
7	NO ₂ PA	11.92	10.99	11.43	131.0	517
8	NPO _x A	9.04	3.59	3.70	32.5	600
9	NPO _x PA	11.89	12.93	13.51	153.8	483

Примечание: 1 Дебай = $3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; 1 а.е. = $3.206 \cdot 10^{-53}$ Кл³м³Дж⁻²; $S = D\beta_{ZZZ}$ — параметр эффективности; λ_{\max} — длина волны максимального поглощения, соответствующая самому длинно-волновому электронному переходу.

Анализ рассчитанных электрических параметров НЛХ. Исследуемые хромофоры можно разделить на три категории: молекулы, содержащие в акцепторной группе только атомы С и Н (№ 1, 2, табл. 1); молекулы, модифицированные путем присоединения атомов фтора и фторсодержащих групп к акцепторному участку и содержащие в акцепторной группе атомы F, С, Н (№ 3—6); молекулы, которые содержат в акцепторной группе группировку NO₂ (№ 7—9). Как видно из табл. 1, по мере увеличения степени фторирования акцепторного участка молекулы монотонно возрастает 1-я гиперполяризуемость β_{ZZZ} хромофора (ср. № 1, 2 с № 3, 4, 6). Исключение составляет лишь F₅PA (№ 5), что может быть обусловлено особенностью строения молекулы этого хромофора. При этом фторирование акцепторной группы приводит к существенному смещению положения λ_{\max} наиболее сильной линии электронного поглощения хромофора в сторону меньших длин волн по сравнению с хромофорами, содержащими группу NO₂ (ср. № 3—6 с № 7—9).

Важной характеристикой НЛХ, определяющей перспективность хромофора в качестве электрооптического материала для оптоэлектроники, является “параметр эффективности” $S = \beta_{ZZZ}D_0$. Как следует из табл. 1, $S = 19 \pm 3$ для молекул 1-й категории, $S = 68 \pm 9$ для 2-й, S может быть в два раза больше для молекул 3-й категории. Таким образом, присоединение атомов фтора и фторсодержащих групп к акцепторному участку молекулы НЛХ (молекулы 2-й категории) увеличивает S по сравнению с НЛХ 1-й категории в 3—4 раза. Максимальным значением S обладает хромофор CF₃F₂PA, который имеет также максимальную степень фторирования, т. е. является оптимальным с точки зрения оптической прозрачности в С-диапазоне длин волн. Параметр эффективности $S \approx 95$ этого хромофора лишь немного уступает параметру эффективности хромофоров с присоединенной группой NO₂.

Рассчитанный спектр электронного поглощения хромофора F₅PA представлен на рис. 2. Видно, что наиболее сильная линия поглощения данного хромофора приходится на $\lambda_{\max} = 416$ нм, при этом большое количество линий поглощения присутствует в УФ-диапазоне при $\lambda < 340$ нм. Для сравнения на рис. 3 представлен экспериментальный спектр поглощения данного хромофора, ковалентно присоединенного к макромолекуле полимера ПММА [18]. Длина волны максимального поглощения этого композитного материала 427 нм близка к рассчитанной $\lambda_{\max} = 416$ нм.

На рис. 4 представлена рассчитанная геометрическая структура молекулы хромофора F₅PA в основном состоянии, горизонтальной линией отмечено направление постоянного дипольного момента D_0 хромофора. Указаны малликеновские заряды, приходящиеся на отдельные атомы, отмечены связи N—С, С—С, С—О, вокруг которых возможно вращение функциональных групп. Приведенные величины зарядов позволяют наглядно представить распределение электронной плотности в молекуле НЛХ.

Оценим электрооптический коэффициент r_{33} и полуволновое напряжение V_{π} волноводного модулятора Маха—Цендера, изготовленного из электрооптического полимерного композита с внедренными фторсодержащими хромофорами. Полагая $N = 2 \cdot 10^{27}$ м⁻³, $f = 3$, $\beta_{ZZZ} = 8116.82$ а.е. (№ 6) и $\langle \cos^3\theta \rangle = 0.25$, с учетом (3) имеем $\chi_{ZZZ}^{(2)} = 44.1$ пм/В при $\lambda = 1550$ нм. Полагая $h = 4$ мкм, $L = 20$ мм и показатель преломления ПММА $n \approx 1.47$ вблизи 1.5 мкм, из формул (4), (5) находим $r_{33} = -18.9$ пм/В, $V_{\pi} = 2.6$ В. Полученные оценки r_{33} и V_{π} свидетельствуют о перспективности данного НЛХ в качестве

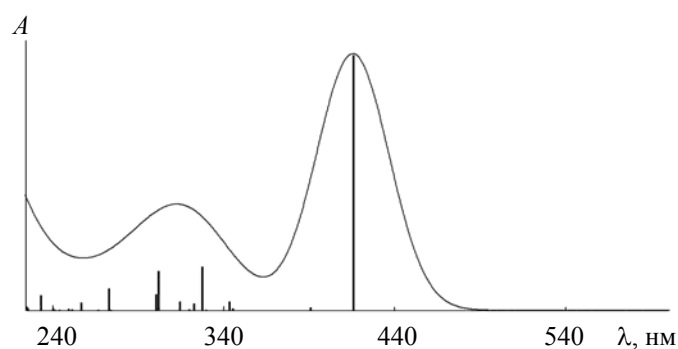


Рис. 2. Спектр поглощения хромофора F5PA (№ 5); вертикальные линии — результат квантово-химического расчета; кривая получена заменой вертикальных линий гауссовыми контурами с той же интенсивностью и полушириной 25 нм

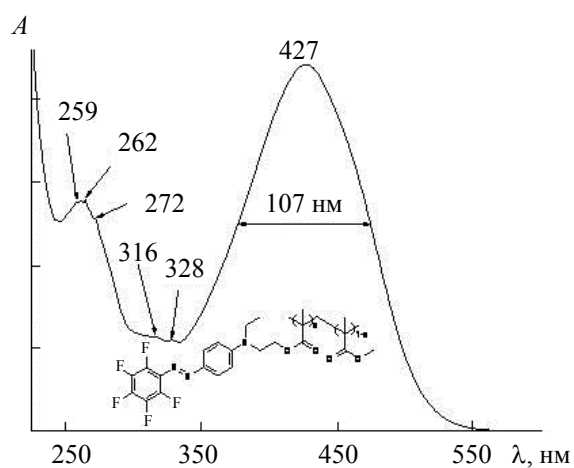


Рис. 3. Спектр поглощения хромофора F5PA, ковалентно присоединенного к макромолекуле ПММА; на вставке — структура полимерного композита

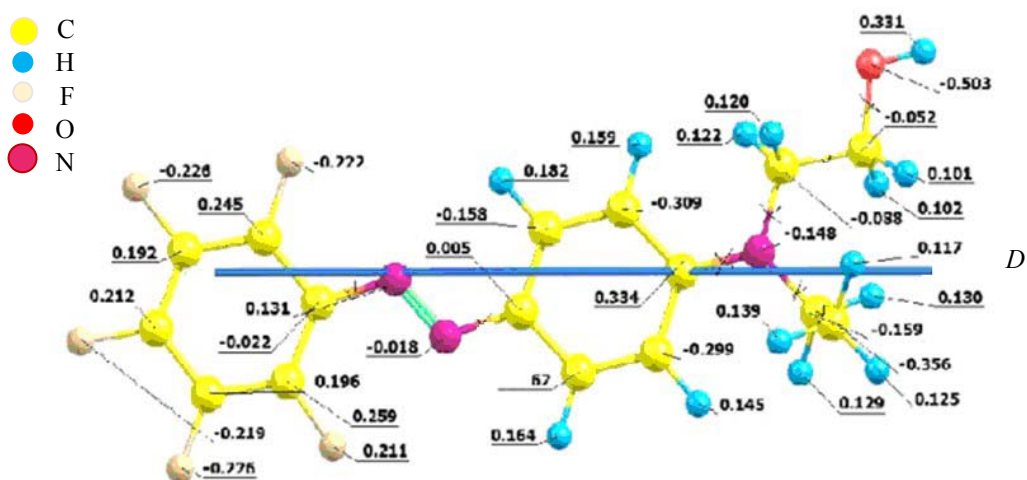


Рис. 4. Пространственная структура молекулы хромофора F5PA в основном состоянии; горизонтальная стрелка соответствует направлению дипольного момента D молекулы; цифрами указаны малликеновские заряды атомов

электрооптического материала для оптоэлектроники и радиофотоники. Таким образом, нелинейные хромофоры, модифицированные присоединением фторсодержащих групп к акцепторному участку молекулы, могут быть использованы для создания волноводных модуляторов, работающих в диапазоне 1.5 мкм.

Заключение. Присоединение атомов фтора и фторсодержащих групп к акцепторному участку молекулы нелинейного хромофора при увеличении степени фторирования дает рост первой гиперполяризуемости и параметра эффективности S . Наибольшим значением S обладает хромофор $\text{CF}_3\text{F}_2\text{PA}$ N -этил- N -(2-гидроксиэтил)-4-(3,5-дифтор-4-трифторметилфенилазо)анилин. Этот хромофор имеет также максимальную степень фторирования и является перспективным с точки зрения обеспечения высокой оптической прозрачности в “телекоммуникационном” диапазоне 1530—1565 нм. Для соединений, содержащих NO_2 -группу, использование таких материалов при сравнительно большом параметре S не позволяет получить высокую прозрачность в “телекоммуникационном” диапазоне длин волн.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской АН в части прогнозирования и анализа свойств электрооптических хромофоров и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 17-07-01478 в части синтеза фторсодержащих хромофоров. Квантово-химические расчеты (госзадание ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской АН № АААА-А19-119040490079-8) выполнены Е. А. Рыковой и А. А. Сафоновым. Авторы благодарят И. О. Горячука за полезные обсуждения.

- [1] **J. H. Bechtel, J. Menders, D. Y. Zang.** *Fiber Integr. Opt.*, **22** (2003) 211—234; doi: 10.1080/1468030390208411
- [2] **М. Ю. Балакина.** Квантово-химическое моделирование нелинейно-оптических характеристик и эффекта среды в сопряженных органических молекулярных системах, дис.... д-ра хим. наук, Казань (2009)
- [3] **L. Dalton, S. Benight.** *Polymers*, **3** (2011) 1325—1351; doi: 10.3390/polym3031325
- [4] **A. L. Pyayt.** *Polymers*, **3** (2011) 1591—1599; doi:10.3390/polym3041591
- [5] **A. I. Gorkovenko, A. I. Plekhanov, A. E. Simanchuk, A. V. Yakimanskiy, G. I. Nosova, N. A. Solovskaya, N. N. Smirnov.** *J. Appl. Phys.*, **116** (2014) 223104; doi: 10.1063/1.4904194
- [6] **J. Liu, G. Xu, F. Liu, I. Kityk, X. Liu, Z. Zhen.** *RSC Adv.*, **5** (2015) 15784—15794; doi: 10.1039/c4ra13250e
- [7] **Matsue Masaki, Kavase Ritsu, Funabiki Kasumasa.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 3153—3158
- [8] **Seyed Hosseini, Masameh Shiras, Ashari Maryam.** *Metal-Org. Nano-Metal Chem.*, **43**, N 6 (2013) 691—698
- [9] **W. Groh.** *Makromol. Chem.*, **189** (1988) 2861—2874; doi: 10.1002/macp.1988.021891213
- [10] **В. М. Файн.** Квантовая радиофизика, т. 1; Фотоны и нелинейные среды, Москва, Сов. радио (1972) 259—261
- [11] **M. Lee, H. E. Katz, C. Erben, D. M. Gill, P. Gopalan, J. D. Heber, D. J. McGee.** *Science*, **298** (2002) 1401
- [12] **G. Otomo, T. Yamada, S. Inoue.** *J. Nat. Inst. Inform. Commun. Technol.*, **60**, N 1 (2013) 3
- [13] **А. И. Левицкая.** Квантово-химическое и атомистическое моделирование электрооптических хромофоров с конденсированными гетероциклическими фрагментами хромофорсодержащих олигомеров и бинарных систем на их основе, дис.... канд. хим. наук, Казань (2018)
- [14] **F. Neese.** *Comput. Mol. Sci.*, **2** (2012) 73—78
- [15] **F. Neese.** *Comput. Mol. Sci.*, **8** (2017) 1327
- [16] <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [17] **F. Weigend, R. Ahlrichs.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 3297—3302
- [18] **В. И. Соколов, А. С. Ахманов, И. М. Ашарчук, И. О. Горячук, И. В. Заварзин, Ю. Е. Погодина, Е. В. Полунин.** *Fluorine Notes*, **121** (2018) 5—6