УДК 535.341:004.94

Оценка нелинейно-оптического отклика пента(хлор)циклотрифосфазензамещенных монофталоцианинов zn, cu и сo на основе корреляционных моделей

*Савельев Михаил Сергеевич, к.ф.-м.н., доцент Института БМС1, 2,  
savelyev@bms.zone*

*Василевский Павел Николаевич, аспирант1, pavelvasilevs@yandex.ru*

*Герасименко Александр Юрьевич, д.т.н., доцент, профессор Института БМС1, 2 gerasimenko@bms.zone*

*Толбин Александр Юрьевич, д.х.н., профессор РАН, профессор Института БМС3 tolbin@inbox.ru*

*1МИЭТ, г. Зеленоград, г. Москва*

*2Сеченовский университет, г. Москва*

*3ИФАВ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка*

Аннотация: Поиск подходящих нелинейных оптических материалов является затруднительным из-за необходимости проведения большого числа дорогостоящих исследований. Для сокращения числа экспериментов при определении подходящего фталоцианинового комплекса в качестве оптического ограничителя был использован новейший корреляционный метод *CORRELATO*. Для апробации был использован ряд низкосимметричных пента(хлор)циклотрифосфазензамещенных монофталоцианинов. Пониженная симметрия молекул позволила получить эффективные среды для ограничителей, обеспечивающие ослабление наносекундного лазерного излучения до 20 крат в зависимости от центрального иона металла. В корреляциях участвовали значения дипольного момента, поляризуемости и гиперполяризуемости, полученные квантово-химическим методом DFT, а также экспериментальные значения из лазерных экспериментов. Таким способом теория была сопоставлена с экспериментом. Оценка эффективности материала ограничителей производилась на основе дескрипторов, выведенных в аналитическом виде.

Ключевые слова: CORRELATO, квантовая химия, оптическое ограничение, фталоцианины, нелинейные оптические свойства.

Введение

Для развития пассивных средств лазерной защиты необходимы нелинейно-оптические материалы, обладающие большим поглощением высокоинтенсивного излучения. Поиск таких сред осложнён необходимостью использования дорогостоящего оборудования и проведением большого числа исследований для каждого образца. Для облегчения этой задачи в настоящем исследовании был использован корреляционный метод *CORRELATO*, основанный на статистическом поиске соотношений различных данных – экспериментальных и/или теоретических – с построением прогностических моделей и выводом всех соотношений в аналитическом виде [1-3]. Данный подход позволил найти серию корреляций между теоретически рассчитанными параметрами (дипольный момент, поляризуемость и гиперполяризуемость – квантовая химия) и параметрами, вычисленными на основе экспериментальных данных (лазерные эксперименты).

В результате из серии низкосимметричных пента(хлор)циклотри-фосфазензамещенных монофталоцианинов HH (**1a**), Mg (**1b**), Zn (**1c**), Cu (**1d**), Ni (**1e**) и Co (**1f**) (рисунок 1) были выбраны красители **1c,d,f** для проведения исследований на стенде. Целью явился выбор эффективных нелинейных абсорберов для достижения ослабления излучения при превышении определённого порогового значения (порог ограничения) за время, меньшее длительности импульса (скорость срабатывания).

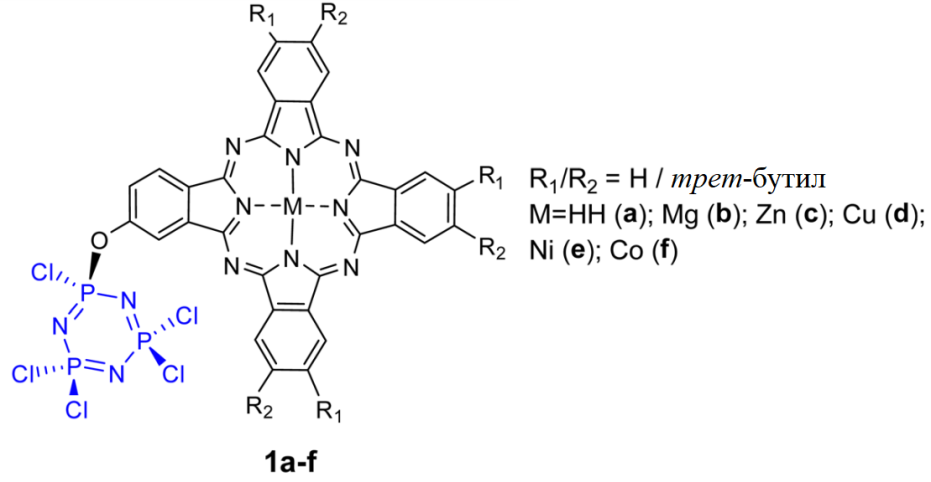


Рисунок 1 – Химическая структура пента(хлор)циклотрифосфазензамещенных монофталоцианинов **1a–f.**

Необходимо обеспечить достаточно сильное ослабление опасного излучения (коэффициент нелинейного поглощения), чтобы не вызывать необратимое повреждение глаз [4] или светочувствительных детекторов [5], но при этом незначительно поглощать полезный сигнал (коэффициент линейного пропускания) для сохранения работоспособности прибора на рабочей длине волны. В настоящей работе проведена апробация результатов прогнозирования на серии низкосимметричных фталоцианинов **1a–f**.

Квантово-химические расчеты

Оптимизация целевых структур пента(хлор)циклотрифосфазензамещенных низкосимметричных монофталоцианинов **1a–f**, в которых *трет*-бутильные заместители заменены атомами водорода для увеличения скорости расчетов, была выполнена методом теории функционала плотности (DFT). Устойчивость геометрии оценивалась по решению специальной задачи – вычисление матриц Гессе, в которых отсутствовали мнимые частоты, что указывает на получение истинных минимумов энергии. Лазерное излучение может быть представлено в виде электрических компонент, что позволяет использовать расчёты DFT путем возмущения основного состояния молекул статическими электрическими полями. С использованием схемы ограниченного поля (FF) для оптимизированных структур производился расчет статических поляризуемостей α0 и первых гиперполяризуемостей β0, а также значений дипольного момента μ (таблица 1). Расчеты выполнены в GAMESS-US. Все квантово-химические расчеты (газовая фаза) проводились на кластере Intel/Linux (Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН – https://www.jscc.ru).

Таблица 1 – Параметры структур **1a-f** рассчитанные методом FF-DFT

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Дипольный момент (μ), Д | Поляризуемость (α0), Å3 | Первая гиперполяризуемость, (β0×10-29), esu |
| **1a** | 3,63 | 68,0 | 2,2 |
| **1b** | 3,53 | 69,0 | 2,8 |
| **1c** | 3,52 | 68,7 | 2,2 |
| **1d** | 3,47 | 68,4 | 2,4 |
| **1e** | 3,44 | 67,9 | 2,6 |
| **1f** | 3,51 | 67,8 | 2,9 |

Необходимо добиться значения коэффициента ослабления свыше 10. Воспользовавшись системой уравнений [3], которая связывает этот параметр с поляризуемостью, гиперполяризуемостью и дипольным моментом, проведем сортировку красителей:

. (1)

В соответствии с системой неравенств (1) наибольшая величина рассчитанного значения коэффициента ослабления *k*A = 16 может быть получена в случае образца **1c** для линейного пропускания свыше 60%. При этом значение линейного коэффициента поглощения должно находиться в пределах α ≤ 2,5 см-1, откуда допустимая толщина оптического слоя должна составлять 0,21 см. Нелинейный коэффициент поглощения β найдем из выражения [3]:

. (2)

В результате такой оценки значение нелинейного коэффициента поглощения должно быть больше 1600 см·ГВт-1. Наименьшим значением коэффициента ослабления, согласно таким расчетам, обладает образец **1f**, а **1d** занимает промежуточную позицию между ними. Структуры фталоцианинов **1c**, **1d** и **1f** выбраны для апробации результатов моделирования.

Результаты

Апробация производилась по результатам исследований трех образцов на основе оптического отклика модельного лимитера (рисунок 2а,б,в), а также метода Z-сканирования с открытой апертурой [6] (рисунок 2г,д,е).

На основе полученных закономерностей (рисунок 2) определены характеристические параметры оптического лимитирования, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры оптического ограничения

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Линейный коэффициент поглощения α, см-1 | Нелинейный коэффициент поглощения β, см·ГВт-1 | Пороговая экспозиция лазера, *F*п, Дж/см2 | Коэффициент ослабления, *k*A, отн. ед. | Динамический диапазон,  *DR*, отн. ед. | Дескрип -тор, σ1, отн. ед. | Дескрип -тор, σ2, отн. ед. |
| **1c** | 2,1 | 1200 | 0,09 | 20,5 | 550 | -3,72 | 500 |
| **1d** | 3,0 | 630 | 0,06 | 12,9 | 630 | -3,75 | 215 |
| **1f** | 1,6 | 1550 | 0,73 | 7,2 | 80 | -3,60 | 190 |

Кривые оптического ограничения связывают интенсивность прошедшего излучения с падающей в соответствии с аналитическим решением уравнения переноса излучения для случая луча с плоской вершиной [7]:

. (3)

где α – линейный коэффициент поглощения, β – нелинейный коэффициент поглощения, *T* – пропускание, *F*п – пороговая экспозиция лазерного излучения, *U*0 – полная энергия одиночного падающая импульса, *w*н – нормированный радиус, который для случая кривой оптического ограничения равен нулю. В случае Z-сканирования с закрытой апертурой нормированный радиус определяется из соотношения:

. (4)

где z – смещение образца относительно фокуса линзы, z0 – длина Рэлея.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| C:\Users\123\Desktop\Рисунки\Рисунок 1в.bmp | G:\Конференция МИЭТ\Рисунки\Рисунок 3в.bmp | C:\Users\123\Desktop\Рисунки\Рисунок 1г.bmp |
| а | б | в |
| C:\Users\123\Desktop\Рисунки\Рисунок 2в.bmp | G:\Конференция МИЭТ\Рисунки\Рисунок 3вз.bmp | C:\Users\123\Desktop\Рисунки\Рисунок 2в.bmp |
| г | д | е |

Рисунок 2 – Экспериментальные кривые для комплексов фталоцианинов в тетрагидрофуране: оптического ограничения (а – **1c**, б – **1d**, в – **1f**) и Z-сканы (г – **1c**, д – **1d**, е – **1f**)

Значения дескрипторов σ1 и σ2 определены в соответствии с методикой, описанной в работе [2, 7]:

. (5)

В соответствии с граничным условием усиление эффективности оптического ограничения происходит при σ1 → – ∞ и σ2 → + ∞. Низкосимметричный пента(хлор)циклотрифосфазензамещенный монофталоцианин **1c** обладает наилучшей совокупностью нелинейных оптических параметров, он характеризуется значениями дескрипторов σ1 = -3,7 и σ2 = 500.

Для полученных данных Z-сканирования с открытой апертурой определены значения оптических параметров. Для образца **1c** (рисунок 2г) значение нелинейного коэффициента поглощения β = 1200 см/ГВт и пороговая экспозиция лазерного излучения Fп = 0,09 Дж/см2. В случае комплекса **1f** (рисунок 2е) соответствующее значение составило β = 1500 см/ГВт, но пороговая экспозиция значительно выше Fп = 0,73 Дж/см2.

Заключение

В случае цинкового фталоцианинового комплекса **1c** достигается наибольшее значение коэффициента ослабления 20,5, что совпадает с результатами прогнозирования методом *CORRELATO*. Анализ эффективности с использованием дескрипторов также указывает на преимущество использования данного фталоцианина в качестве ограничителя лазерного излучения. Образец **1d** занимает промежуточную позицию между **1c** и **1f**, что также соответствует нашему теоретическому моделированию.

Выводы

Квантово-химическое моделирование для известных структур фталоцианинов позволило определить набор необходимых параметров: поляризуемость, первую гиперполяризуемость и значение дипольного момента. По этим значениям в соответствии с корреляционными моделями, полученными методом *CORRELATO*, были определены параметры среды, обеспечивающие достижение необходимого нелинейного оптического отклика, что выражается на примере требуемых значений коэффициента ослабления. При проведении экспериментов всегда возникают вопросы по выбору толщины слоя и концентрации красителя, и данный подбор значительно упрощается с использованием описанной методики. При этом для учета совокупности параметров нелинейной-оптической среды также удобно использовать дескрипторы, которые позволяют определять эффективность материала ограничителя.

Экспериментальные исследования нелинейных оптических параметров фталоцианинов выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (Проект FSMR-2024-0003). Квантово-химические расчеты DFT и анализ с использованием корреляционной модели *CORRELATO* произведены при поддержке Российского научного фонда (21-73-20016).

Список использованных источников

1. Tolbin A.Y. Establishing Correlations between Unlimited Datasets, Certificate of State Registration of Computer Program - Correlato No 2022613888, 2022.

2. Tolbin A.Yu. An efficient method of searching for correlations between unlimited datasets to provide forecasting models // Mendeleev Commun., 2023. Vol. 33, pp. 419-421.

3. Tolbin A.Y. et al. Conditions for the efficiency of optical limiting based on experiment and quantum chemical calculations // Phys. Chem. Chem. Phys., 2024. Vol. 26, pp. 8965–8972.

4. Seifert. E. et al. Investigations on Retinal Pigment Epithelial Damage at Laser Irradiation in the Lower Microsecond Time Regime // Invest. Ophthalmol Vis Sci., 2021. Vol. 62, pp. 1-11.

5. Westgate C. Visible-Band Nanosecond Pulsed Laser Damage Thresholds of Silicon 2D Imaging Arrays // Sensors, 2022. Vol. 22, pp. 2526-1–2526-12.

6. Sheik-Bahae M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam // IEEE Journal of quantum electronics, 1990. Vol. 26, pp 760-769.

7. Савельев М.С. и др. Нелинейное оптическое ограничение мощности лазерного излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах бис-фталоцианинами clamshell типа // Журнал технической физики, 2024. Т. 94, №. 3, pp. 443–451.

ESTIMATION OF THE NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF PENTA(CHLORINE)CYCLOTRIPHOSPHAZENE OF SUBSTITUTED MONOPHTHALOCYANINES Zn Cu AND Co BASED ON CORRELATION MODEL

M.S. Savelyev, P.N. Vasilevsky, A.Yu. Gerasimenko, A.Yu. Tolbin

Abstract: The search for suitable nonlinear optical materials is difficult due to the need for a large number of expensive studies. The use of the Correlator program is proposed to reduce the number of experiments in determining the best phthalocyanine complex as a optical limiter. A number of low-symmetry penta(chloro)cyclotriphosphazenesubstituted monophthalocyanines were used for testing. The reduced symmetry of the molecules made it possible to obtain effective media for limiters that provide attenuation of nanosecond laser radiation up to 20 times, depending on the central metal ion. The correlations involved the values of the dipole moment, polarizability and hyperpolarizability obtained by the DFT quantum chemical method, as well as experimental values from laser experiments. The effectiveness of the limiter material was evaluated on the basis of descriptors derived analytically.

Key words: CORRELATO, quantum chemistry, optical limitation, phthalocyanines, nonlinear optical properties.