



## Doctoral Thesis

# Optical and nonlinear optical properties of 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine and 2-docosylamino-5-nitropyridine molecules, crystals and Langmuir-Blodgett-films

**Author(s):**

Bosshard, Christian Andreas

**Publication Date:**

1991

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000592585> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 9407

**OPTICAL AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF  
2-CYCLOOCTYLAMINO-5-NITROPYRIDINE AND  
2-DOCOSYLAMINO-5-NITROPYRIDINE MOLECULES, CRYSTALS  
AND LANGMUIR-BLODGETT-FILMS**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology  
Zürich

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Christian Andreas Bosshard

Dipl. phys. ETH  
born February 28, 1962  
citizen of Zürich

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Günter, examiner  
Prof. Dr. H. Gränicher, co-examiner

1991



## Abstract

Since the first observation of optical frequency-doubling of laser light in crystals much effort has been concentrated to find ideal materials for second- and third-order nonlinear optical effects. Due to their highly delocalized  $\pi$ -electron states and the possibility to tailor optical properties through molecular and crystal engineering much interest has been focussed on organic materials.

In this work optical and nonlinear optical properties of the organic materials 2-cyclo-octylamino-5-nitropyridine (COANP) and 2-docosylamino-5-nitropyridine (DCANP) are examined in their molecular and crystalline state and in Langmuir-Blodgett (LB) films. The two molecules have the same nonlinear optically active group and should therefore show similar nonlinearities. The knowledge of the microscopic and macroscopic nonlinear optical properties allows the comparison of molecular and crystalline second-order susceptibilities and the determination of the influence of intermolecular interactions and of local fields on the nonlinearity.

In the introduction a short survey of organic materials known in the field of nonlinear optics is given. Then Langmuir-Blodgett films are briefly described. Fundamental properties of COANP and DCANP (point group symmetry, lattice parameters, density,...) are presented.

Among the most important data in optics are the refractive indices. They are also most relevant for nonlinear optical applications, e.g. that they determine possible phase-matching configurations for optical frequency conversion. Due to small crystalline samples one had to apply methods for the determination of the refractive indices of COANP which were not too well known .

The molecular nonlinear optical hyperpolarizabilities were determined with two methods: (i) the electric field-induced second-harmonic generation (EFISH) and (ii) the method of solvatochromism. Whereas the first technique is well established, the second one leads to several difficulties which were studied carefully. Both methods gave the same results showing the validity of both techniques if appropriately applied. The advantages and disadvantages of both approaches are discussed.

The macroscopic nonlinear optical properties of COANP were studied by determining the dispersion of the nonlinear optical susceptibilities and by measuring the phase-matching conditions predicted from the refractive index data. Since high quality samples of

COANP could be produced towards the end of this study the material can now be considered to be better suited for many nonlinear optical experiments than other organic substances. The comparison between microscopic and macroscopic properties showed the validity of the oriented gas model.

Surface second-harmonic generation studies on LB films of DCANP allowed the determination of the orientation of the chromophore of the molecules with respect to the substrate plane. Local field effects and the appropriate equations describing the interaction of electric fields with very thin films had to be taken into account. Special orientational effects induced by the dipping process could be investigated in this way.

Electrooptical studies were carried out in crystals of COANP by a phase-modulation technique. They showed that the effects are not of purely electronic origin as was observed in most other organic materials. The electrooptic coefficients have the correct order of magnitude as predicted from the nonlinear optical experiments, but small field-induced contributions of polarizability changes due to lattice vibrations are still present.

Optical waveguiding experiments in LB films of DCANP gave very encouraging results. Grating couplers provided an ideal way to couple light into the waveguiding films without destroying the layers. Optical attenuation constants as low as 12 dB/cm could be measured. Since the films are optically biaxial and the dielectric axes are not along the orthogonal system usually used for describing a planar waveguide the mode equations had to be deduced for this special geometry. The measurements could be used to obtain the dispersion of one refractive index.

The conditions for phase-matched frequency-doubling by mode matching could be predicted from the refractive indices. It was, however, not possible to observe guided-wave second-harmonic generation by using this method because the second-harmonic mode is already damped too much in the very thick films required. For the first time, however, Cerenkov-type phase-matching could be observed in a LB film waveguide. With this technique efficient frequency-conversion into the green with film thicknesses of around 330 nm was demonstrated. Conversion of infrared lasers into the blue spectral range should be possible, too, although the blue radiation is considerably absorbed in DCANP.

## Zusammenfassung

Seit der ersten Beobachtung optischer Frequenzverdopplung von Laserlicht in Kristallen haben sich die Bemühungen auf das Finden idealer Materialien für Effekte zweiter und dritter Ordnung konzentriert. Organische Materialien sind von grossem Interesse, da sie stark delokalisierte  $\pi$ -Elektronenzustände besitzen und ihre optischen Eigenschaften durch molekulares und kristallines Zusammenbauen angepasst und optimiert werden können.

In dieser Arbeit werden optische und nichtlinear optische Eigenschaften der organischen Materialien 2-Cyclooctylamino-5-nitropyridin (COANP) und 2-Docosylamino-5-nitropyridin (DCANP) im molekularen und kristallinen Zustand und in Langmuir-Blodgett (LB) Filmen untersucht. Beide Moleküle besitzen analoge nichtlinear optisch aktive Gruppen und sollten deshalb ähnliche Nichtlinearitäten zeigen. Die Kenntnis der mikroskopischen und makroskopischen nichtlinear optischen Eigenschaften erlaubt den Vergleich molekularer und kristalliner Suszeptibilitäten zweiter Ordnung und die Bestimmung der Einflüsse intermolekularer Wechselwirkungen und Lokalfelder auf die Nichtlinearitäten.

In der Einleitung wird ein kurzer Überblick über organische Materialien gegeben, die in der Nichtlinearen Optik bekannt sind. Im weiteren werden Langmuir-Blodgett Filme kurz beschrieben. Allgemeine Eigenschaften von COANP und DCANP (Punktgruppe, Gitterkonstante, Dichte,...) werden dargestellt.

Zu den wichtigsten Daten für die Optik gehören die Brechungsindizes. Sie sind auch für nichtlinear optische Anwendungen wichtig, da sie zum Beispiel Phasenanpassungsanordnungen für optische Frequenzkonversion bestimmen. Wegen den kleinen Abmessungen der ersten Kristalle mussten Methoden für die Bestimmung der Brechungsindizes von COANP angewendet werden, die nicht sehr gut bekannt sind.

Die molekularen nichtlinear optischen Hyperpolarisierbarkeiten der COANP und DCANP Moleküle wurden mit zwei Methoden bestimmt: (i) der feldinduzierten Harmonischen-Erzeugung (EFISH) und (ii) der Methode des Solvatochromismus. Während die erste Technik gut dokumentiert ist, führte die zweite zu vielen methodischen Schwierigkeiten. Beide Verfahren ergaben jedoch bei entsprechend sorgfältiger Interpretation der Resultate übereinstimmende Ergebnisse. In dieser Arbeit werden die Vor- und Nachteile beider Methoden kurz diskutiert.

Die nichtlinear optischen Eigenschaften von COANP-Kristallen wurden untersucht, indem die Dispersion der nichtlinear optischen Suszeptibilitäten bestimmt und die Phasenanpassungseigenschaften gemessen wurden, wie sie aus den Brechungsindizes vorausgesagt werden können. Parallel zu dieser Arbeit wurde das Verfahren der Herstellung von Kristallen hoher Qualität weiterentwickelt. Die am Schluss der Studie zur Verfügung stehenden COANP-Kristalle waren von hoher Qualität. Deshalb eignet sich dieses Material im Vergleich zu anderen organischen Materialien sehr gut für nichtlinear optische Experimente. Der Vergleich zwischen mikroskopischen (molekularen) und makroskopischen (kristallinen) Eigenschaften zeigte die Gültigkeit des für die Interpretation verwendeten Modells des verdünnten molekularen Gases.

Mit Frequenzverdopplungsexperimenten an der Oberfläche von LB Filmen von DCANP konnte die Molekülorientierung bezogen auf das Substrat bestimmt werden. Dafür mussten Lokalfeldbeiträge und die entsprechenden Gleichungen, welche die Wechselwirkung elektrischer Felder mit sehr dünnen Filmen beschreiben, berücksichtigt werden. Mit diesen Messungen konnten spezielle Orientierungseffekte, die durch den Aufziehprozess zustande kommen, untersucht werden.

Elektrooptische Messungen wurden an COANP mit einer Phasenmodulationstechnik untersucht. Diese zeigten, dass im Gegensatz zu vielen anderen organischen Materialien die Effekte nicht rein elektronischer Natur sind. Die elektrooptischen Koeffizienten, wie sie aus den nichtlinear optischen Experimenten vorhergesagt werden können, liegen in der richtigen Größenordnung. Zusätzlich sind jedoch kleine feldinduzierte Beiträge von Polarisationsänderungen infolge von Gitterschwingungen vorhanden.

Optische Wellenleiterexperimente in LB Filmen von DCANP ergaben vielversprechende Resultate. Auf das Substrat aufgebrachte Gitterkoppler erlaubten eine ideale Einkopplung in die wellenleitenden Filme, ohne dass die Schichten zerstört wurden. Dämpfungsverluste bis hinunter zu 12 dB/cm konnten gemessen werden. Weil die Filme optisch zweiachsig sind und die dielektrischen Achsen nicht entlang dem orthogonalen System orientiert sind, das normalerweise für die Beschreibung von planaren Wellenleiter benutzt wird, musste die Modengleichung für diese spezielle Geometrie hergeleitet werden. Mit den durchgeführten Messungen der Einkopplungswinkel konnte die Dispersion eines Brechungsindex bestimmt werden.

Phasenangepasste Frequenzverdopplung durch Anpassung der Moden konnte aus den Brechungsindizes hergeleitet werden. Da jedoch in den dafür erforderlichen sehr dicken Filmen die frequenzverdoppelte Mode sehr stark gedämpft wurde, konnte kein Effekt

beobachtet werden. Zum ersten Mal konnte dafür Cerenkov-Phasen Anpassung in LB Wellenleitern demonstriert werden. Mit dieser Technik war Frequenzkonversion ins Grüne mit Filmdicken von 330 nm möglich. Auch Konversion ins Blaue sollte möglich sein, obwohl blaues Licht in DCANP-Schichten stärker absorbiert wird.