О. В. Горева¹, О. Л. Никонович¹, М. А. Дудаев¹, Р.Н. Баданов¹

¹ Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Российская Федерация

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОР-ГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СРЕДЕ FEMAP

Аннотация. В работе представлен новый подход к моделированию оптических и нелинейно-оптических свойств молекулярных кристаллов в среде инженерного анализа Femap, основанный на решении методом конечных элементов линейных и нелинейных дифференциальных уравнений вынужденных колебаний электронной плотности молекулы. Приведены результаты моделирования оптических спектров поглощения и компонент тензора нелинейной восприимчивости мета-нитроанилина и этионамида, интерпретирована природа максимумов спектров оптического поглощения.

Ключевые слова: оптические свойства, нелинейно-оптические свойства, органические вещества, моделирование в FEMAP.

O. V. Goreva¹, **O. L. Nikonovich**¹, **M.A. Dudaev**¹, **R. N. Badanov**¹ ¹ Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russian Federation

MODELING OF OPTICAL AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE FEMAP ENVIRONMENT

Abstract. The paper presents a new approach to modeling the optical and nonlinear optical properties of molecular crystals in the Femap engineering analysis environment, based on the solution of linear and nonlinear differential equations of forced vibrations of the electron density of a molecule by the finite element method. The results of modeling the optical absorption spectra and the components of the nonlinear susceptibility tensor of meta-nitroaniline and ethionamide are presented, and the nature of the absorption maxima is interpreted.

Keywords: optical properties, nonlinear optical properties, organic substances, modeling in FEMAP.

Введение. Оптические и нелинейно-оптические методы диагностики являются перспективными современными методами неразрушающего контроля веществ и процессов, в основе которых лежат физические процессы взаимодействия света с веществом. В настоящее время для определения чистоты различных лекарственных веществ широко используют молекулярную спектрофотомерию [1], методы, основанные на нелинейно-оптических эффектах [2]. Применение совместно нелинейно-оптических и спектрофотометрических методов для анализа чистоты лекарственных веществ позволит увеличить точность диагностики, если определена физическая природа полос поглощения и нелинейной восприимчивости молекулярных веществ. Для интерпретации природы поглощения веществ, исследования энергии возбужденных состояний и вероятностей переходов между электронными состояниями, расчета нелинейной поляризуемости широко используют квантово-механические расчеты [3]. Современные квантово-механические расчеты оптических спектров поглощения сложных органических молекул имеют ряд недостатков, заключающихся в длительном времени расчета, существенной величине неопределенности полученных результатов.

Моделирование оптических свойств (спектров поглощения) этионамида на основе нового подхода с использованием программного продукта для инженерного анализа Femap успешно апробирован в работе [4]. Предлагаемый подход заключается в рассмотрении процесса вынужденных колебаний молекулярной системы под действием светового излучения, используя расчётные схемы метода конечных элементов в программе инженерных решений Femap. В представленной работе рассматривается адаптация известного инженерного метода расчета собственных колебаний инженерных конструкций к квантово-механическим процессам отклика молекулярной системы на внешнее воздействие. Также рассмотрено развитие этого подхода для моделирования оптических и нелинейно-оптических свойств, отклика атомно-молекулярных систем органических молекул при ИХ взаимодействии с электромагнитным излучением с использованием среды Femap.

узловые смещения [4]:

Математическое моделирование. Дифференциальные уравнения вынужденных колебаний гармонических осцилляторов (оптических электронов) молекулярной системы в поле монохроматической световой волны часто не имеют аналитического или точного численного решения: невозможно достоверно определить величину сил осцилляторов, отвечающих за интенсивность поглощения световой волны молекулярной средой. Решение системы дифференциальных уравнений подобного типа для инженерных систем в автоматизированной программе расчета инженерных конструкций Femap методом конечных элементов (МКЭ) позволяет определить смещения узлов колебательной системы, исследовать поведение инженерных конструкций при воздействии внешней периодически изменяющейся силы. В основе МКЭ лежит универсальный подход, заключающийся в представлении любого деформируемого тела в виде совокупности элементов простейшей формы, которые формируются двумя или более узлами [5]. Для каждого узла задаются обобщённые координаты (узловые смещения), совокупность которых для каждого элемента записывается в виде матрицы $\{\varepsilon\}$. В пределах каждого

элемента для компонент вектора перемещения
$$\{u\}$$
 любой точки задают аппроксимацию через узловые смещения [4]:
 $\{u\} = \{\Phi\}\{\varepsilon\},\$

где величины {Ф} – являются функциями формы элемента и выражают связь между узловыми смещениями $\{\varepsilon\}$ и вектором перемещения $\{u\}$ точки тела. В программе Femap для задач динамики при малых перемещениях точек тела решается уравнения движения вида [5]:

$$\{M\}\{\dot{\varepsilon}\} + \{C\}\{\dot{\varepsilon}\} + \{K\}\{\varepsilon\} = \{F(t)\},\tag{1}$$

где {M} – матрица масс элемента, {C} – матрица коэффициентов сил вязкого демпфирования, $\{K\}$ – матрица жесткости элемента, которая записывается в виде:

$$\{K\} = \{B\}^T \{D\} \{B\},\$$

где $\{B\} = \{\nabla \vec{\Phi}\}$ – матрица, связывающая деформации с узловыми смещениями, $\{D\}$ – матрица упругих констант тела, связывающая компоненты тензора напряжений и деформаций для упругого тела, $\{F(t)\}$ – вектор узловых сил, изменяющийся во времени. При исследовании колебаний системы для решения уравнения (1) используют метод Ньюмарка, заключающийся в разбиении временного интервала на малые промежутки времени и усреднении векторов ускорения на промежутке времени постоянной величиной. В этом случае уравнение (1) сводится к виду [5]:

$$\{K_{\mathfrak{A}}\}\{\varepsilon\} = \{F_{\mathfrak{A}}\},\tag{2}$$

где $\{K_{\rm A}\}$ – матрица динамической жесткости, $\{F_{\rm A}\}$ – вектор динамических сил.

Для расчета оптических спектров поглощения молекулярных веществ в программе Feтар решалось уравнение (2) для заданной относительно кристаллографических осей в элементарной ячейке геометрии молекулы. При воздействии на молекулу светового излучения возникающую осцилляцию электронной плотности молекулы можно рассматривать как систему абсолютно упругих связей между атомами молекулы с жесткостью К_i, а электронную плотность, локализованную на атоме, как сосредоточенные массы *m*. Тогда жесткость связи между сосредоточенными массами определяется из выражения:

$$K_i = \frac{l_i^2}{2E_i^{\rm CB}},$$

где E_i^{cB} , l_i – энергия и длина *i*-ой связи между атомами в молекуле соответственно.

Эффективная масса, участвующая в і-ой связи между узлами и ее упругой деформации из закона сохранения энергии при деформации связи под действием электромагнитного возмущения с энергией Nhc/λ , определяется из выражения:

$$m^* = \frac{N^2 h^2}{2\lambda^2 K_i l_i^2},$$

где h – постоянная Планка, λ – длина волны оптического излучения, N – показатель, характеризующий механизм процесса взаимодействия оптического излучения с молекулой (для однофотонного процесса N = 1, для двух фотонного процесса N = 2 и т.д.). Эффективные массы і-

ого узла колебательной системы для симметричной связи (например, в связи С=С) рассчиты-15 ваются по формуле:

$$m_j = \frac{N^2 h^2}{2\lambda^2 K_i l_i^2},$$

а эффективная масса i-ого узла в его связи с j-ым узлом определяется из выражения: $m_k = \frac{N^2 h^2}{\lambda^2 K_i l_i^2} - m_j.$

По рассчитанным значениям коэффициентов жёсткости каждой связи и эффективным массам каждого узла колебательной системы формируются матрица жесткости и матрица масс в программе Femap.

Глобальный вектор узловых сил, действующий на каждый узел колебательной системы, определяется из выражения [6]:

$$F_i = q \cdot \varepsilon \cdot e^{i(\omega t - kr)},\tag{3}$$

где q – элементарный заряд, ε , ω , k– амплитуда, частота и волновой вектор световой волны соответственно, *г* – расстояние до узла колебательной системы относительно начала координат в системе кристаллографических осей элементарной ячейки.

Наведенная в нелинейном кристалле поляризация Р_i световыми волнами с амплитудными значениями E_i , E_k и частотами ω_1 , ω_2 соответственно, обуславливающая генерацию излучения с частотой ω_3 в кристалле, определяется из выражения [6]:

$$P_i(\omega_3) = a_i \cdot d_{ijk} \cdot a_j \cdot a_k \cdot E_i(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2),$$

где a_i, a_i, a_k – вектора, определяющие направления относительно кристаллографических осей кристалла волновых векторов световых волн с частотами $\omega_3, \ \omega_1, \omega_2$ соответственно, d_{iik} – компоненты тензора нелинейной восприимчивости (i, j, k принимает значения 1 (x), 2 (y), 3 (z)). Для расчета компонент тензора нелинейной восприимчивости dijk молекулярных кристаллов в среде Femap два глобальные вектора силы, определяющихся выражением (3), действовали по направлениям j и k, а смещение нелинейной колебательной системы, определяющее величину нелинейного отклика, рассчитывалось в направлении i. Тогда, компоненты тензора нелинейной восприимчивости молекулярных сред определяются из выражения:

$$d_{ijk} = \frac{\sum q \cdot \varepsilon_{ijk}^{\text{HA}}}{V \cdot E_i E_k},$$

где $\varepsilon_{ijk}^{\text{нл}}$ - нелинейное перемещение узла в *i* - ом направлении при действии внешних сил в направлении *j* и *k*, *V* – объём элементарной ячейки кристаллической среды. Компоненты тензора нелинейной восприимчивости колебательной системы одной молекулы, как правило, не имеют нулевых значений, однако при рассмотрении симметрии кристаллической молекулярной структуры, некоторые компоненты d_{ijk} обращаются в ноль.

Смещение нелинейной колебательной системы определяется из квадратично-нелинейного уравнения вынужденных колебаний при его решении методом возмущений в условиях, когда нелинейность проявляет себя как малое возмущение, в виде [6]:

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon_{\scriptscriptstyle \Pi}\} + \{\varepsilon_{\scriptscriptstyle \Pi}\},\$$

где { ε_n } – решения линейного дифференциального уравнения вынужденных колебаний, а $\{\varepsilon_{\rm нл}\}$ – решения уравнения

 $\{M\}\{\ddot{\varepsilon}_{\rm H,\pi}\} + \{C\}\{\dot{\varepsilon}_{\rm H,\pi}\} + \{K\}\{\varepsilon_{\rm H,\pi}\} = -\{\gamma\}\{\varepsilon_{\pi}^2\},\$ (4)

где $\{\gamma\}$ – матрица коэффициентов нелинейности. Используя метод Ньюмарка уравнение (4) сводится к уравнению вида (2), где вектор динамических сил задается через матрицу $\{\epsilon_{\pi}^2\}$.

Численное моделирование. Моделирование оптических и нелинейно-оптических свойств в среде Femap предложенным подходом, проводились для мета-нитроанилина (C₆H₆N₂O₂), вещества с хорошо изученными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами, и этионамида (C₈H₁₀N₂S), являющегося лекарственным препаратом. Построение узлов колебательной системы (рис. 1) проводилось в соответствии с рентгеноструктурными данными мета-нитроанилина [7] и этионамида [8]. Матрица жесткости колебательной системы задавалась в соответствии со значениями энергии связи для каждой пары атомов в молекулярном соединении [9]. Вектор динамической силы задавался для каждого узла колебательной системы в трех вариациях расчета по направлениям кристаллофизических осей.



Рис. 1. Геометрия молекул мета-нитроанилина (а) и этионамида (б) в программе Femap

На рис. 2 приведен спектр поглощения мета-нитроанилина, а также вклад каждого узла колебательной системы в спектр, смоделированный в среде Femap. Максимумы поглощения мета-нитроанилина наблюдаются на длинах волн 260 нм и 340 нм. Результаты моделирования по пикам поглощения и виду спектра поглощения согласуются с экспериментально полученными спектрами поглощения мета-нитроанилина [10]. Основной вклад в формирование максимума поглощения на длине волны 260 нм вносят валентные электроны в связях NO₂ и CN, в формирование максимума поглощения на длине волны 340 нм – все валентные электроны молекулы.



Рис. 2. Зависимость от длины световой волны абсолютного смещения электронной плотности молекулы метанитроанилина: 0 – молекулы, 1 – локализованной на атоме N2, 2 – локализованной на атоме N1, 3 – локализованной на атоме C3, 4 – локализованной на атомах C1, C2, C4, C5, C6 (семейство кривых)

17

На рис. 3 приведен смоделированный спектр поглощения этионамида, а также вклад каждого узла колебательной системы в спектр, смоделированный в среде Femap.



Рис. 3. Зависимость от длины световой волны абсолютного смещения электронной плотности молекулы этионамида: 0 – молекулы, 1 – локализованной на атоме N1, 2 – локализованной на атоме C2, 3 – локализованной на атоме С3, 4 – локализованной на атоме С4, 5 – локализованной на атоме С5, 6 – локализованной на атоме С6, 7 – локализованной на атоме C7, 8 – локализованной на атоме N8, 9 – локализованной на атоме S9, 10 – локализованной на атоме С10, 11 – локализованной на атоме С11

Из рис. 3 видно, что молекула этионамида имеет два пика поглощения на длинах волн 330 нм и 454 нм, что соответствует экспериментальному спектру [11].

Основной вклад в формирование максимума поглощения светового излучения при длине волны 330 нм дают валентные электроны, локализованные на атоме углерода C4 с долей 0,22; электроны, локализованные на атоме углерода С7 с долей 0,21; электроны, локализованные на атоме серы S9 с долей 0,19; электроны, локализованные на атоме углерода C3 с долей 0,17; электроны, локализованные на атоме углерода С2 с долей 0,14. Таким образом, полоса поглощения этионамида на длине волны 330 нм обусловлена смещением электронной плотности молекулы на связи пиридинового кольца с атомом серы через атом углерода.

Мета-нитроанилиин имеет орторомбическую элементарную ячейку, пространственная группа симметрии Pbc2₁ [7], кристаллическая структура имеет точеную группу симметрии 222 и отличные от нуля компоненты тензора нелинейной восприимчивости d₁₄, d₂₅, d₃₆ [6]. Этионамид имеет моноклинную элементарную ячейку, пространственную группу симметрии Сс [7], кристаллическая структура имеет точеную группу симметрии т и отличные от нуля компоненты тензора нелинейной восприимчивости d₁₁, d₁₂, d₁₃, d₁₅, d₂₄, d₂₆, d₃₁, d₃₂, d₃₃, d₃₅[6].

Глобальные вектора узловых сил задавались для взаимодействующих световых волн на длине волны 750 нм. Это обусловлено тем, что для нецентросимметричных кристаллических молекулярных сред наиболее эффективные значения нелинейной поляризуемой возникают при взаимодействии со световым полем на удвоенной длине волны вблизи максимумов поглощения [3]. Для мета-нитроанилиина получены следующие значения компонент тензора нелинейной восприимчивости: $d_{14} = 10,2$ пм/B, $d_{25} = 0,2$ пм/B, $d_{36} = 4,6$ пм/B. Полученные значения совпадают с литературными данным [3] с относительной погрешностью вычислений не более 30%. Для этионамида получены следующие значения компонент тензора нелинейной восприимчивости: $d_{11} = 0,4$ пм/B, $d_{12} = 0,2$ пм/B, $d_{13} = 0,8$ пм/B, $d_{15} = 0,6$ пм/B, $d_{24} = 0,7$ пм/B, $d_{26} = 0,2$ пм/B, d₃₁ = 0,6 пм/B, d₃₂= 0,7 пм/B, d₃₃= 0,8 пм/B, d₃₅ = 0,8 пм/B. Величина компонент тензора нелинейной восприимчивости этионамида сопоставима с величиной нелинейной восприимчивости кристалла КDP (дигидрофосфат калия) [12].

Заключение. Используя новый подход к моделированию оптических и нелинейно-оптических свойств молекулярных кристаллов в среде инженерного анализа Femap, получены спектры поглощения и величины компонент тензора нелинейно восприимчивости для метанитроанилина и этионамида. По оптическим спектрам поглощения определена природа максимумов поглощения в спектрах мета-нитроанилина и этионамида. Установлено, что полоса поглощения этионамида на длине волны 330 нм в большей степени обусловлена смещением электронной плотности молекулы на связи пиридинового кольца с атомом серы через атом углерода. Полоса поглощения мета-нитроанилина на длине волны 240 нм обусловлена в больней степени смещением электронной плотности в связях кислорода и углерода с атомами азота, а полоса поглощения на длине волны 340 нм обусловлена смещением электронной плотности, локализованной на каждом из атомов молекулы в равной степени. По величине компонент тензора нелинейной восприимчивости, рассчитанной с использованием предложенного подхода в среде Femap, установлено, что этионамид является нелинейно-оптической средой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Власова И.В., Шилова А.В., Фокина Ю.С. Спектрофотометрические методы в анализе лекарственных препаратов (обзор)//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Том 77. № 1. С. 21-28.

2. Коренева Л.Г., Золин В.Ф., Давыдов Б.Л. Нелинейная оптика молекулярных кристаллов. М.: Наука, 1985, 200 с.

3. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989, 104 с.

4. Горева О.В., Никонович О.Л., Дудаев М.А., Мурзина Ю.А. Моделирование оптических свойств этионамида в среде Femap// Молодая наука Сибири. 2023. № 1 (19). С. 233-242.

5. Шимкович Д. Femap & Nastran: инженерный анализ методом конечных элементов. М: ДМК Пресс, 2018, 702 с.

6. Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. М.: Мир, 1976, 261 с.

7. Stevenson J. L., Skapski A.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1973. P 1197.

8. Alléaume M., Leroy F., Gadret M. et al. // Acta Cryst. 1973. B29. P 1994.

9. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. М: Акад. наук СССР, 1962, 215 с.

10. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971, 264 с.

11. Пантелеева Н.М., Илларионова Е.А., Никонович О.Л. Исследование оптических свойств этионамида// Межвузовский сборник научных трудов «Естествознание и гуманизм. Современный мир, природа и человек». 2008. Т. 5. № 1. С. 25-26.

12. Д. Н. Никогосян, Кристаллы для нелинейной оптики (справочный обзор)//Квантовая электроника, 1977, Т. 4, №1. С. 5–26

REFERENCES

1. Vlasova I.V., Shilova A.V., Fokina Yu.S. *Spektrofotometricheskiye metody v analize lekarstvennykh preparatov (obzor)* [Spectrophotometric methods in the analysis of drugs (review)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* [Factory laboratory. Diagnostics of materials.], 2011, Vol. 77, no. 1, P. 21-28.

2. Koreneva L.G., Zolin V.F., Davydov B.L. *Nelineynaya optika molekulyarnykh kristallov* [Nonlinear optics of molecular crystals]. Moscow, «Nauka» Publ., 1985, 200 p.

3. Burshteyn K.YA., Shorygin P.P. *Kvantovokhimicheskiye raschety v organicheskoy khimii i molekulyarnoy spektroskopii*. [Quantum chemical calculations in organic chemistry and molecular spectroscopy.]. Moscow, «Nauka» Publ., 1989, 104 p.

4. Goreva O.V., Nikonovich O.L., Dudayev M.A., Murzina YU.A. *Modelirovaniye opticheskikh svoystv etionamida v srede Femap* [Modeling the optical properties of ethionamide in the Femap environment]. *Molodaya nauka Sibiri* [Young Science of Siberia]. Irkutsk, IrGUPS, 2023, no. 1 (19), pp. 233-242. 5. Shimkovich D. *Femap & Nastran: inzhenernyy analiz metodom konechnykh elementov.* [Femap & Nastran: engineering analysis by finite element method]. Moscow, «DMK Press» Publ., 2018, 702 p.

6. Tsernike F., Midvinter Dzh. *Prikladnaya nelineynaya optika*. [Applied nonlinear optics]. Moscow, «Mir» Publ., 1976, 261 p.

7. Stevenson J. L., Skapski A.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1973. P 1197.

8. Alléaume M., Leroy F., Gadret M. et al. // Acta Cryst. 1973. B29. P 1994.

9. Vedeneyev V. I., Gurvich L. V., Kondrat'yev V. N. et al. . *Energii razryva khimicheskikh svyazey*. [Energy of breaking chemical bonds.]. Moscow, «Academician. Sciences USSR» Publ., 1962, 215 p.

10. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye IK-, UF-, YAMR-spektroskopii v orga-nich-eskoy khimii* [Application of IR, UV, NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, «Vyssh. Shkola» Publ., 1971, 264 p.

11. D. N. Nikogosyan, *Kristally dlya nelineynoy optiki (spravochnyy obzor)* [Crystals for nonlinear optics (reference review)]. Kvantovaya elektronika [Quantum Electronics], 1977, Vol. 4, no. 1, P. 5-26.

Информация об авторах

Ольга Валерьевна Горева – к. ф.-м.. н., доцент, доцент кафедры «Физика, механика и приборостроение», Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, еmail: <u>goreva_ov@irgups.ru</u>

Ольга Леонидовна Никонович – к. ф.-м.. н., доцент, доцент кафедры «Физика, механика и приборостроение», Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, e-mail: nikonovich_ol@irgups.ru

Михаил Алексеевич Дудаев – старший преподаватель кафедры «Физика, механика и приборостроение», Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, e-mail: <u>mishan_123@mail.ru</u>

Роман Николаевич Баданов – студент, обучающийся по направлению подготовки магистратуры «Приборостроение», Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, e-mail: roman_badanov@mail.ru

Authors

Olga Valerevna Goreva – Ph. D. in Physical and Mathematical Science, Associate Professor, the Subdepartment of Phisics, Macanics and Instrument engineering's, Irkutsk State Transport University, Irkutsk, e-mail: <u>goreva_ov@irgups.ru</u>

Olga Leonidovna Nikonovich – Ph. D. in Physical and Mathematical Science, Associate Professor, the Subdepartment of Phisics, Macanics and Instrument engineering's, Irkutsk State Transport University, Irkutsk, e-mail: nikonovich_ol@irgups.ru

Mikhail Alekseevich Dudaev – Senior Lecturer, the Subdepartment of Phisics, Macanics and Instrument engineering's, Irkutsk State Transport University, Irkutsk, e-mail: <u>mishan_123@mail.ru</u>

Roman Nikolayevich Badanov – student of master's degree «Instrument engineering», Irkutsk State Transport University, Irkutsk, e-mail: roman_badanov@mail.ru

Для цитирования

Горева О.В., Никонович, О.Л., Дудаев М.А., Баданов Р.Н. Моделирование оптических и нелинейно-оптических свойств органических молекул в среде Femap// «Информационные технологии и математическое моделирование в управлении сложными системами»: электрон. науч. журн. – 2023. – №4. – С. 1-8 – Режим доступа: http://ismm-irgups.ru/toma/4-20-2023, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ. (дата обращения: 31.01.2024)

For citations

19

Goreva O.V. Nikonovich O.L., Dudaev M.A., Badanov R.N. Modeling of optical and nonlinear optical properties of organic substances in the Femap environment//