

吡啶酮衍生物粉末微晶的二次谐波测量*

颜星中^{ab} 祝亚非^a 罗挺^b 宋花灿^c 蔡志岗^b 英柏宁^c

(中山大学^a 测试中心; ^b 超快速激光光谱学国家重点实验室; ^c 化学系, 广州, 510275)

摘要: 建立了有机物粉末二次谐波(SHG)的测量系统。测定了 N-烃基吡啶酮衍生物粉末的 SHG, 并以溶剂变色法测定了一些吡啶酮衍生物的分子超极化率与分子基态偶极矩的复量(β_{CR}^{1g})。从分子结构特征与分子折射率等方面对其所表现出的非线性光学性质进行了分析。具有“ Λ ”型多极结构、分子间氢键、支化烷基和甲基的吡啶酮衍生物, 粉末 SHG 较强; β_{CR}^{1g} 与 SHG 相对强度近似线性关系; 分子折射率与 SHG 不满足 Kurtz-Perry 关系。

关键词: 二次谐波 分子折射率 吡啶酮衍生物 粉末

Second harmonic generation of microcrystal of acridine derivates

Yan Xingzhong^{ab}, Zhu Yafei^a, Luo Ting^b, Song Huacan^c, Cai Zhigang^b, Ying Baining^c

(^aInstrumentation Analysis and Research Center, ^bState Key Lab. of Ultrafast Laser Spectroscopy,

^cDepartment of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Abstract: A second harmonic generation (SHG) measurement system for organic powders have

* 广东省自然科学基金资助。

境温度变化了近 8℃, 采样周期为 10³。由图 5 可知, 系统在 10h 的稳频过程中, 拍频率始终稳定在 332kHz, 表明系统具有良好的长期稳频性能。通过阿伦方差公式^[3]估算频率稳定度 S 的方法, 估算得 S 为 8.7 × 10⁻¹⁰。

四、结 论

在数字稳频系统中, 控制量化误差往往会影响控制系统的控制性能, 例如出现较大的静态偏差, 控制过程不平稳等, 因此, 必须减小这一量化误差以提高稳频精度。我们提出的这种对 8098 PWM 波作小幅度的脉宽调制的方法实现了高精度 D/A 变换, 该方法不需对硬件电路做修改, 简单而有效。实验表明采用这种方法可有效地改进系统的控制性能。在采用上述改进方案的基础上, 增大了控制量的范围, 实现了长达 10h 的稳频, 并估算频率稳定度为 8.7 × 10⁻¹⁰, 表明本实验的方法是有效的。我们提出的提高 D/A 变换精度的方法同样适用于其它稳频系统和智能仪表。

参 考 文 献

- 1 巴恩旭, 杨性愉, 刘玉照 *et al.* 光学学报, 1984; 4(5): 398~ 405
- 2 戴高良, 殷纯永, 谢广平. 中国激光, 1998 25(3)
- 3 Umeda N. *Appl Opt*, 1980; 19(3): 442~ 450

作者简介: 戴高良, 男, 1972 年 1 月出生。博士生。主要从事激光应用与精密测量测试研究工作。

been built. Then the second-order nonlinear optical properties of acridine derivatives have been measured with this experimental setup and compared with the calculated value obtained by the solvatochromic method. The intensity of second harmonic generation of acridine derivative microcrystal was related to its structure and molecular refractive index. Acridines with two-dimension dipole "A" type structure, intermolecular hydrogen bond, long chain alkyl with branches and methyl group possess high nonlinear optical properties. The relative SHG of these microcrystals were proportional to their hypersusceptibilities, but not conformed to the Kurtz-Perry relation.

Key words second harmonic generation molecular refractive index acridine derivatives organic powders

引 言

非线性光学(NLO)有机材料由于具有较高的NLO系数,且光响应时间短、开关能量低、频带宽、介电常数小、易于设计合成与加工,近十多年来已取得了相当好的发展,新材料层出不穷^[1,2]。然而,二阶NLO有机材料较难生长出满足“晶体工程”要求的实用型晶体^[3]。因此,以其它形式利用这类材料,评价非晶材料(玻璃体)、粉末和NLO分子的性能便成了研究二阶NLO有机材料的主流^[4]。人们已发展了若干测试方法,如:电场诱导二次谐波(E-FISHG)^[5,6]、溶剂变色法^[7]、电晕极化法(基于电光系数测量和二次谐波的测量)^[8]和Kurtz粉末法^[9]。前两种方法用于溶液的测量,能获得有机分子的一阶超极化率(β);电晕极化法可以测定极化聚合物薄膜的二阶非线性系数,从而推算出掺杂或功能化极化聚合物薄膜中生色团分子的 β 值。上述三种方法均可获得分子的 β 值,而Kurtz粉末法测量的是粉末产生的二次谐波(SHG)信号,尽管不及上述方法精确,但直接反映出了NLO有机微晶的光学性质,既可半定量评价其非线性光学性质,又可指导NLO晶体生长。本工作在Kurtz粉末法的基础上,建立了一套NLO有机粉末的SHG测试系统。研究了 α 吡啶酮衍生物粉末的NLO性质,并阐明了 α 吡啶酮分子结构对其NLO性质的影响。

一、实验部分

1. 实验材料

α 吡啶酮衍生物(图1)按文献[10]合成,经重结晶提纯后使用。粉末样品均经研磨装入0.3mm厚的玻璃薄样品池后用于测量。粒度大小以显微镜观测估计,同类样品粉末粒度相近。

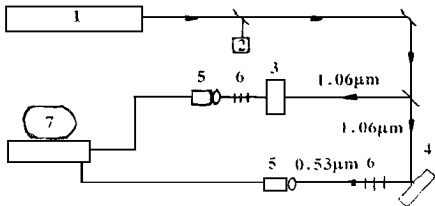


Fig. 2 Setup of powder second harmonic generation measurement

1—Nd: YAG laser 2—EM 3—quartz crystal
4—sample 5—PMT 6, 6'—filters 7—computer

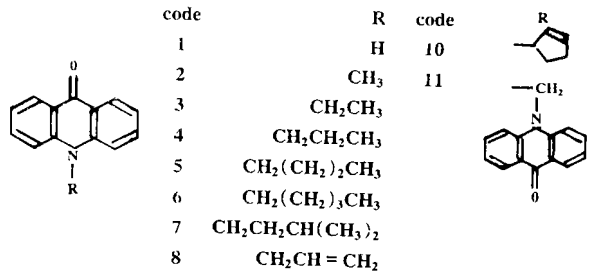


Fig. 1 Structures of acridine derivatives

2. 样品的 SHG 信号测试

样品的 SHG 信号以锁模 Nd: YAG 激光器为光源(脉宽 60ps, 脉冲能量为 0.754×10^{-3} J), 采用图 2 所示装置测定。以 0.2mm^2 的光斑大小会聚于样品表面, 样品表面发射的倍频光由透镜会聚经窄带滤波后由光电倍增管采集, 用计算机记录, 并与同一样品池中粒度相近的尿素粉末参比样品所产生的倍频信号作比较, 测定粉末 SHG 的相对值。紫外光谱用岛津 UV240 紫外可见分光光度计测定。

二、结果与讨论

1. 粉末样品 SHG 的理论分析

Kurtz 和 Perry 曾经指出^[9], 在 Kurtz 粉末法中相位不匹配情况下粉末样品的 SHG 强度可用下式描述, 即

$$I^{2\omega} \propto (d_{ijk}^2) l_c^2 / r \quad (1)$$

式中, r 为平均粒度, d_{ijk} 为二阶极化率张量的角度平均, l_c 为平均相干长度。

在位相匹配情况下, 则有

$$I^{2\omega} \propto (d_{\text{eff}}^2) \sin(\theta_m) / B \quad (2)$$

式中, d_{eff} 是相位匹配条件下的有效非线性系数, θ_m 是相位匹配角, B 由下式表示:

$$B = (\omega n_\omega / c) \sin \rho \quad (3)$$

式中, ω 是基频光的角频率, n_ω 为基频光折射率, c 是光速, ρ 是折射率球面与椭球面间的夹角(离散角)。(1)式和(2)式仅能应用于平均粒径比产生 SHG 相干长度大得多的情况 $r > 100 \mu\text{m}$ 。一般地, 典型相干长度在 10~20 μm 。若平均粒径远小于相干长度, 即 $r < 1 \mu\text{m}$, 此时, 在相位匹配和非匹配情况下, $I^{2\omega}$ 均正比于 r , 即:

$$I^{2\omega} \propto (d^2) r \quad (4)$$

d^2 为非相位匹配时的 d_{ijk} 或相位匹配时的 d_{eff}^2 。

由上述分析可以看出确定粒径范围对实验精确度的影响。另外值得注意的是, 实验中相位匹配与不匹配是由粉末 SHG 测量来确定的, 为了达到相位匹配, 经典的 Kurtz 法常在样品池中注入折射率相匹配的悬浮溶剂以减小光散射。本工作中粉末粒径控制在 0.1mm 左右, 并保证同组实验粉末粒径相近。同时, 测量均不考虑相位匹配情况。

图 1 测试系统误差来源主要有: (1) 样品粒径分布的均匀性; (2) 激光器的稳定性, 不同时刻脉冲能量的波动。实验中以测定样品(s)不同点的 SHG 平均强度并与参比样(ref)的 SHG 强度比较来克服前者的影响, 脉冲能量的波动等系统带来的影响用设置位相匹配的石英晶体的参考光路, 并进行重复测量来消除。因此, 本工作测得的是粉末样品的相对 SHG 强度, 亦是粉末与参比样品的二阶极化率张量的相对大小, 即

$$I_s^{2\omega} / I_{\text{ref}}^{2\omega} = [(d_{ijk}^2) l_c^2 / r] / [(d_{ijk}^2) l_c^2 / r]_{\text{ref}} = (d_{ijk}^2) / (d_{ijk}^2)_{\text{ref}} = (d_{ijk}) / (d_{ijk})_{\text{ref}} \quad (5)$$

2. γ -吡啶酮衍生物粉末 SHG 和分子一阶超极化率与基态偶极矩复含量 (β_{CTM_g}) 的测定

表 1 列出 11 种 γ -吡啶酮衍生物粉末的 SHG 相对强度, 多数衍生物具有与尿素粉末可比拟的 SHG 强度。其亮度比同束入射光经 5mm 厚的石英晶体后产生的 SHG 照在白纸上的漫射光亮得多, 此时石英晶体已调到位相匹配, 而粉末样品的晶粒取向是杂乱无章的, 这表明 γ -吡啶酮衍生物具有较强 NLO 活性。

根据双能级模型以溶剂变色法可测得 β_{CTM_g} , 为简单起见, 可将极性较大溶剂中的吸收带看作激发态, 于是有^[7,12]:

$$\begin{aligned} \beta_{CTM_g} &= 4.612 \times 10^{-29} f(\lambda) \epsilon_{\text{max}} \nu_{1/2} \Delta \nu_{\text{max}} l^3 / \Delta f(D) \\ f(\lambda) &= \lambda^3 \lambda_0^4 / [(\lambda_0^2 - 4\lambda^2)(\lambda_0^2 - \lambda^2)] \\ f(D) &= 2(D - 1) / (2D + 1) \end{aligned} \quad (6)$$

式中, λ , ϵ_{max} , $\nu_{1/2}$, $\Delta \nu_{\text{max}}$, λ_0 , D 和 l 分别为分子在极性溶剂中的最大吸收波长、最大消光系数、半峰宽、两种溶剂中的位移波数、基频光波长、溶剂偶极矩和分子半径。这里采用 CGS 单位制计算, ϵ_{max} 单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, D 单位为 Deby, $l = 0.7 \times$ 键长之和(0.1nm)。测定结果示于表 1。

3. 分子结构对 NLO 性能的影响

从表 1 看出 R 基对 γ -吡啶酮 NLO 活性的影响。1 具有较大的 SHG 强度, 可能与其微晶中 N-H

..O 氢键有关。由于 π - γ 吡啶酮分子为平面结构,这一氢键的存在有利于分子偶极的取向,从而在宏观上表现出较大的 SHG 强度。其它分子中 R 基可能具有相近的给电子能力,但由于微晶结构和分子折射率不同使其粉末 SHG 强度有较大差异。虽然 R 基的引入增大了分子的不对称性,但由于 R 基自身的卷曲、N—H ..O 氢键的消失,并没能改善微晶的结构,反而使微晶较易形成具有较高对称性的结构。因此,它们的粉末 SHG 强度一般比 π - γ 吡啶酮低。值得注意的是 2, 7 和 11 三种微晶具有较高的 NLO 活性。2 分子中甲基具有较好的给电子能力且其微晶结构对称性低。7 的 R 基链较长增大了分子的不对称性,因而 7 具有较大 SHG 强度。11 具有较特殊的结构,以次甲基偶联了两个 π - γ 吡啶酮,由于空间位阻效应使得两偶联基相向并成一定角度,这样 11 表现出二维偶极矩成为一“ Λ ”型分子,由于这种分子较易形成非中心对称结构,并具有较大的偶极矩复合矢量,从而表现出较强的 NLO 活性^[13]。

Table 1 The second-order nonlinear optical properties of acridine derivatives

CHCl ₃					toluene				SHG of powder (sample/urea)
λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ (mol \cdot L \cdot cm $^{-1}$)	$\nu_{1/2}$ cm $^{-1}$	$f(\lambda) \times 10^{13}$ (cm 3)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\nu_{\max}$ (cm $^{-1}$)	l (0.1nm)	$\beta_{CTH_2} \times 10^{28}$ (esu)		
1	—	—	—	—	—	—	—	1.095	
2	—	—	—	—	—	—	—	1.381	
3	—	—	—	—	—	—	—	0.110	
4	401.5	1.39	1071	1.754	393.7	493.3	8.034	1.348	
5	—	—	—	—	—	—	—	0.168	
6	401.9	1.41	1070	1.827	397.1	300.8	10.19	1.767	
7	402.5	1.65	1000	1.877	395.0	471.1	9.112	2.231	
8	397.5	1.42	1031	1.653	390.3	464.1	7.901	1.118	
9	400.9	1.06	1337	1.738	393.8	449.6	8.979	1.618	
10	400.7	—	1263	1.733	392.9	495.5	7.138	—	
11	387.9	2.83	1343	1.438	384.0	248.3	10.23	2.932	

* Dipole moments and bond length were taken from CRC Handbook of Chem. and Phys. Data, V60: F214

4. 粉末 SHG 强度与分子折射率和分子 β_{CTH_2} 的关系

粉末 SHG 强度是 π - γ 吡啶酮微晶的宏观性质。分子折射率和分子 β_{CTH_2} 是 π - γ 吡啶酮分子的特性,描述的是其微观光学性质。Kurtz 和 Perry 曾注意到^[9]:

$$I^{2\omega} \propto [(n^2 - 1)/(n + 1)]^6 \quad (7)$$

式中, n 为折射率。分子折射率按 Vogel 方法并结合色散方程计算得到^[14, 15], 由此计算出衍生物的 $[(n^2 - 1)/(n + 1)]^6$ 值, 再计算出 $f(n) = [(n^2 - 1)/(n + 1)]_s^6 / [(n^2 - 1)/(n + 1)]_{acridine}^6$, 粉末 SHG 与 $f(n)$ 的关系如图 3, 数据点夹于拟合的二直线间, 并不完全满足 (7) 式所示规律。这表明 π - γ 吡啶酮粉末微晶晶型不同, 且其非线性光学效应并不起源于晶格畸变, 而起源于分子内电荷转移。因此, 只有当微晶属同一晶型时, 折射率函数 $f(n)$ 的描述才有意义, 但近似地亦可认为分子折射率大, 其 SHG 也可能较强, 如样品

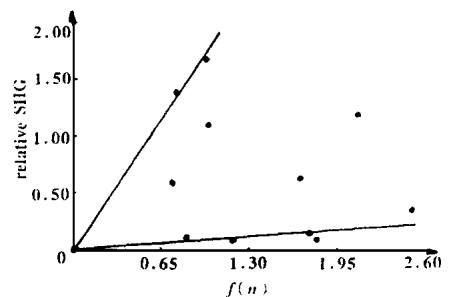


Fig. 3 Relation between the relative second harmonic generation and the molecular refractive index of acridine derivative microcrystal

Table 2 Vogel molecular refractive indexes of acridine derivatives

	mW	$\Sigma \rho R(589.3)$	$n(589.3)$	$\Sigma \rho R(486.1)$	$n(486.1)$	$n(532)$	$f(n)(532)$
1	195	45.652	1.384	46.260	1.390	1.387	1.000
2	209	47.001	1.367	47.622	1.373	1.370	0.764
3	223	50.911	1.373	51.573	1.379	1.376	0.841
4	217	54.822	1.419	55.524	1.425	1.422	1.681
5	231	58.733	1.422	59.475	1.428	1.425	1.754
6	245	62.644	1.424	63.426	1.431	1.427	1.804
7	245	64.006	1.435	64.766	1.441	1.438	2.102
8	215	51.971	1.398	51.951	1.398	1.398	1.183
9	243	54.668	1.367	54.676	1.368	1.367	0.727
10	261	70.268	1.450	70.335	1.451	1.451	2.505
11	402	93.917	1.383	95.153	1.389	1.386	0.985

* Molar refractive indexes of the oxygen (of C=O group) at wave lengths 589.3nm and 486.1nm are both with an approximate value 2.211^[16]

图4描述了粉末SHG强度与分子 $\beta_{CT}\mu_g$ 的关系,从图看出它们表现出了较好的线性关系,表明微观NLO活性大,在晶型理想的情况下,其宏观NLO活性也大。

参考文献

- Mader S R, Perry J W. Science, 1994; 263: 1706
- Ahlheim M, Barzonkas M, Bedworth P V. Science, 1996; 271: 335
- Prasad P N, Williams D J ed. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. John Wiley & Sons Inc, 1991
- Dalton L R, Hooper A W, Wu B *et al.* Adv Mater, 1995; 71(6): 519
- Bethea C G. Appl Opt, 1975; 14: 1447
- Bosshard Ch, Knopfle G, Pretre P *et al.* J A P, 1992; 71(4): 1594
- Paky M S, Harris J M, Looser H *et al.* Journal of Organometallic Chemistry, 1989; 54: 3774
- Meredith G R. Macromolecules, 1982; 15: 1385
- Kurtz S K, Perry T T, J A P, 1968; 39(8): 3798
- 宋花灿. 吡啶酮类化合物电荷转移性质的研究. 中山大学博士论文, 1996
- Halbout J M, Goldsborough J P, Rieckoff K E. Phys Rev Lett, 1963; 10(2): 42
- 颜星中, 何宜, 杨佩青 *et al.* 中山大学学报(自然科学版), 1996; 35(4): 7
- Zyss J, Ledoux I. Chem Rev, 1994; 94(1): 77
- Vogel A I. J Chem Soc, 1948: 1833
- 李加, 徐叙容, 王敬伯 *et al.* 发光学报, 1994; 15(2): 102
- Condon E U, Odishow H. Handbook of Physics. McGraw-Hill Book Company Inc, 1958: 6~110

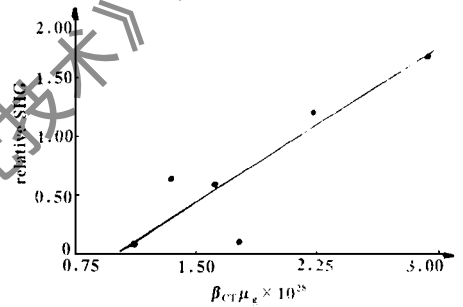


Fig. 4 Relation between the relative second harmonic generation of acridine derivate microcrystal and the $\beta_{CT}\mu_g$ of acridine derivate molecule

作者简介: 颜星中, 男, 1966年出生。博士后。主要工作领域为非线性光学材料及相关非线性过程, 以及生物大分子的分离、光谱学和核磁共振波谱学的研究。