电场诱导有机分子超薄膜的二阶非线性增强效应

理论和实验表明,许多有机分子的超极化率 β 比无机材料的大 2~ 3 个数量级[1]. 这些有机分子一般都带有强的电子给体和受体,并通过离域的共轭 π 键连接起来. 除分子结构外,分子的排列取向、聚集种类和程度等是决定 Langmuir_Blodgett (LB) 膜宏观物理特性的主要因素. 因此,分子在 LB 膜中的有序排列、取向及其控制成为研制 LB 膜实用器件的关键问题之一. 通过旋转样品光学二次谐波产生以及稳态荧光、时间分辨荧光测量技术,我们研究了直流电场对有机分子的排列取向以及二阶非线性光学特性的影响,观察到了电场诱导有机分子超薄膜的二阶非线性增强效应.

实验所用光学活性材料低盐分子,系仿照 Lupo 等人的方法合成. LB 膜的制备在 KSV5000 双槽制膜系统上完成,具体拉膜过程如文献[2]所示. 旋转样品二次谐波(SHG)测量装置参考文献[3]. 样品可绕基板法向(Z)旋转,通过旋转样品可测量二次谐波强度随方位角 Φ(样品的拉膜方向与入射面的夹角)的变化关系,$\Phi = 0°$对应于样品的拉膜方向在入射面内. 样品的极化在室温下完成,所加的直流电压为 2 kV. 正负电极材料为不锈钢,直径分别为 10, 30 mm,间隔约为 3 m. 样品基板放在两电极的正中,并且有膜的那面靠近正极. 这样一来,垂直于基板的电场强度为 6.7×10^5 V/m,方向从疏水的电子给体_$N(C_{16}H_{33})_2$ 到亲水的电子受体_$N^+(CH_3)$. 样品的极化时间为 10 min,然后撤去直流电场. 在进行二次谐波测量及荧光测量时,确保所测定的实验点在极化面积内.

图 1(a),(b)分别给出了样品被直流电场极化前后的二次谐波强度 I_{pp} 随方位角 Φ 变化的关系. 在图 1 中,实验点(圆实点)与坐标中心的直线长度表示正比于该方位角的二次谐波强度. 在本实验中,入射角固定为 $\theta = 45°$,并且对于样品中不同的测量点,图 1 中的数据重复性较好,它们直接反映了低盐分子在基板平面内的排列取向. 低盐分子在平面内的排列呈现显著的各向异性,二次谐波强度在 $\Phi = 0°$ 方向最大,并且沿着拉膜方向呈镜面对称性. 我们定义非线性各向异性系数 $r_{nl} \equiv I(0°)/I(180°)$,并测得样品极化前 $r_{nl} = 3.2 \pm 0.1$,极化后 $r_{nl} = 2.5 \pm 0.1$.

根据光学二次谐波产生的经典理论,我们推导出光学二次谐波强度 I_{pp} 与方位角 Φ 之间的关系为[3]

$$I_{pp} \propto [(d_h \cos\theta)\cos\Phi + d_z \sin\theta]^4, \qquad (1)$$

可以看出,各向异性将随着平面内的偶极矩分量 d_h 的增大而增强. 第二项 $d_z \sin\theta$ 与方位角 Φ 无关,它影响非对称程度,即当 d_z 增大时,分子排列的各向异性将减弱.

由于拉膜过程的诱导作用,分子将有沿拉膜方向定向排列的趋势. 对于氏盐 LB 膜,$d_z \neq 0$, $d_h \neq 0$, SHG 强度随方位角的变化呈现各向异性,即 $I_{pp}(\Phi = 0°) > I_{pp}(\Phi = 180°)$. 我们定义系数 $\Delta \equiv (d_z/d_h)\tan\theta$,并且对图 1(a),(b)中的数据进行拟合,分别得到 $\Delta = 7.0$ 和 8.4. 系数 Δ 的倒数反映了分子在基板平面内各向异性的相对强度.

样品经过直流电场极化 10 min 后,与未经极化前相比,分子的各向异性系数 r_{nl} 从 3.2 下降至 2.5. 特别地,我们注意到测得的 SHG 强度比未极化前增大近一个量级,也就是说,电场极化后的 LB 膜的二阶非线性效应显著增强.

外加直流电场 E 的方向沿着垂直于基板的方向,因此当电场与分子相互作用时,电场 E

将强迫分子的偶极矩P沿电场方向转动, 以减少它们之间的相互作用能$-E\cdot P$, 从而导致了d_z和 SHG 强度的增大, 以及d_h和r_{nl}的减小. 图 1(a), (b) 中的虚线为拟合曲线. 显然, 理论拟合与实验点符合很好.

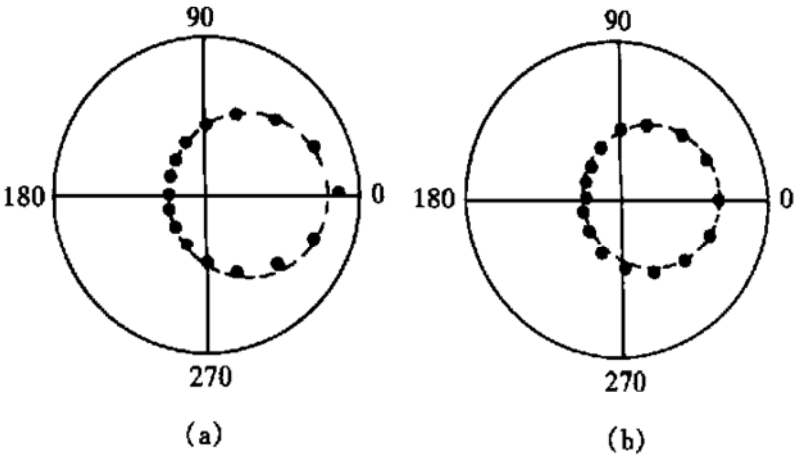

图 1

(a) 极化前; (b) 极化后•图中虚线为理论拟合曲线

另外, SHG 强度的增大也有可能是由于 LB 膜中的 H 聚集体分解造成的. 低盐分子在 LB 膜中将形成 H 聚集体[2]; 而 H 聚集体的分解将引起 LB 膜中分子的超极化率 β 的增大, 从而导致 SHG 强度的提高. 我们分别测量了样品在电场极化前后的稳态荧光和时间分辨荧光谱. 图中清楚地显示出, 当样品被极化后, 稳态荧光谱发生红移, 即 LB 膜中的 H 聚集体发生分解; 同时, 时间分辨荧光光谱也证实了由于 H 聚集体的分解所导致的 LB 中分子的平均荧光寿命增加. 在电场极化中, 由于电场的作用削弱了分子之间的相互作用力, 因而导致了氏盐 LB 膜中的 H 聚集体分解.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19434011)和国家博士后基金资助项目.

参 考 文 献

1 Chemla D S, Zyss J. Nonlinear properties of organic molecules and crystals, New York. Academic Press, 1987. 106

2 Liu L Y, Zheng J B, Wang W C, et al. Second_harmonic generation in mixed stibazium salt/ arachidic acid Langmuir_Blodgett films. Opt. Comm. 1992, 93(3, 4): 207

3 Lu X Z, Han K, Ma S H, et al. Dipping_induced anisotropy in hemicyanine Langmuir_Blodgett multilayers. J Phys D: Appl Phys, 1992, 93(8): 1 576

徐建华 陆兴泽 艾 慧④ 方 屹④ 陶凤岗④

(三束材料改性国家重点实验室, 复旦大学物理系; ④复旦大学化学系, 上海 200433)

耐有机溶剂的单分散高效阴离子色谱固定相的研制

高效离子色谱技术自 1975 年由 Small[1] 创立以来, 已成为测定 ppm_ppb 级无机阴离子(包括一些有机阴离子) 的主要分析方法. 然而, 长期以来, 离子色谱仪只能直接用于自来水、雨水和河水等清洁水体样品的分析. 对于象环境污水等含有机物的样品必须经过严格的除有机物前处理, 否则就会污染价值昂贵的色谱柱. 这是由于色谱柱中的有机高分子聚合物固定相不能用有机溶剂进行去污处理, 超过 10% 的甲醇水溶液就会引起柱床的破坏, 这一缺陷一度制约了色谱柱使用寿命的进一步提高和分析仪器应用领域的进一步扩大. 90 年代以来, 世界