

- 5 傅广生, 韩理 *et al.*, 应用激光联刊, 5(6), 1 (1985)
 6 张连水, 张贵银 *et al.*, 中国激光, 待发表
 7 F. Morgan, *J. Phys. D*, 4, 225~235 (1971)

(收稿日期: 1990年7月9日; 修改稿收到日期: 1990年10月17日)

粉末测试技术在探索新型有机倍频材料中的应用

曹阳 王志明 钟学军 黄丽娟 薛万川 李明

(苏州大学化学系, 215006)

(广西师范大学化学系)

Application of powder test to the study of new organic materials for frequency doubling

Cao Yang, Wang Zhiming, Zhong Xuojun, Huang Lijuan

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou)

Xue Wancuan, Li Ming

(Department of Chemistry, Guangxi Teachers University)

Abstract: By Kurtz's powder technique, we have studied the SHG properties of fifty organic compounds, which include derivatives of *p*-nitroaniline, 2,4-dinitroaniline, *p*-nitrophenyldiamine, diphenyl, azobenzene, diphenyl ether and diphenyl sulfide. Eight of them are found to be promising practical nonlinear organic materials.

Key words: frequency doubling effect, powder technique, organic nonlinear optical materials

一、引言

Davydor (1967) 等研究发现, 具有以下性质的物质分子, 一般都有较大的二阶极化率 β : (1) 电子跃迁非常大; (2) 伴随着跃迁, 分子偶极矩会发生显著变化。而芳香族化合物分子由于其离域 π 电子的作用, 正好具有这样的性质特征。所以, 我们侧重于对硝基苯胺类、2, 4-二硝基苯胺类、对硝基邻苯二胺类、联苯类、偶氮苯类、二苯醚和二苯硫醚类七个系列的五十个化合物进行了搜索性的研究。为了避免在工作的一开始就要去进行困难的单晶生长, 我们根据 S. K. Kurtz 和 T. T. Perry (1968)^[1] 报道的“粉末测试技术”原理, 用在市面上买得到的国产元器件, 装置了一台能对粉末样品进行检测的仪器, 并用该仪器对上述几个系列的样品加以测试, 发现了八个很有希望的有机倍频新材料。

二、测试方法

2.1 测试装置

装置的原理框图如图 1 所示, 波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 的激光脉冲从激光射出后经分束器分成两

束单色光, 分别打在被测样品和参考样品上, 出射光(包含基频光、倍频光和杂散光)——后散

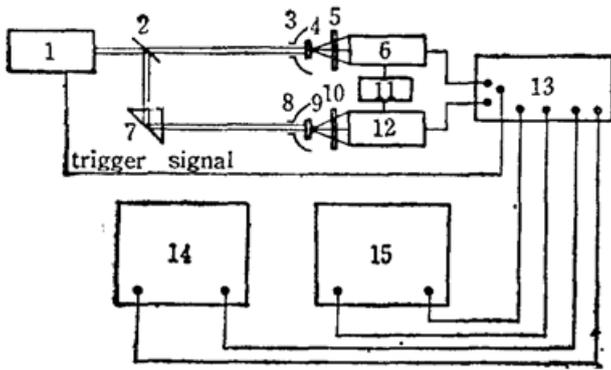


Fig. 1 Apparatus used for study of second-harmonic generation in powders

1—Q-switched Nd: YAG laser; 2—beam splitter; 3, 8—parabolic reflector; 4, 9—samples; 5, 10—filters; 6, 12—photomultiplier; 7—beam guiding prism; 11—HV supply; 13—integrator; 14—oscillograph; 15—recorder

射光(包含基频光、倍频光和杂散光)——后散射部分由反射抛物面镜收集——经红外滤光、紫外滤光及干涉滤光后只剩下 $0.53\mu\text{m}$ 的倍频光可以达到光电倍增管。从光电倍增管引出的反映倍频光强度 $I^{2\omega}$ 的电脉冲信号送入能量积分器, 信号经积分后可用两种方式记录, 一种是送到示波器显示; 另一种是由函数记录仪记录。

2.2 测试原理

对于晶体粉末样品, 二次谐波的强度 $I^{2\omega}$ 与粉末的颗粒大小 r 、取向分布和堆积厚度 H 有关。如果测量时固定厚度 H , 且首先考虑材料是不可相位匹配的情况, 则有以下关系:

$$I^{2\omega} \propto \begin{cases} \langle d^2 \rangle \bar{r} / \bar{l}_c^2, & \bar{r} \ll \bar{l}_c \\ \langle d^2 \rangle \bar{l}_c / (2\bar{r}), & \bar{r} \gg \bar{l}_c \text{ (一般情况)} \end{cases} \quad (1)$$

式中 $\langle d^2 \rangle$ 表示倍频系数平方的角平均值; \bar{l}_c 为相干长度的角平均值; \bar{r} 是颗粒的平均线度。

如材料是可相位匹配的, 对于 $\bar{r} \gg \Gamma_{PM} / \sin \theta_m$ 的一般情况,

$$I^{2\omega} \propto d_{PM}^2 \cdot \Gamma_{PM} \quad (2)$$

其中 d_{PM} 为相匹配方向上材料的有效倍频系数; θ_m 为相匹配角, ρ 为离散角,

$$\Gamma_{PM} \equiv \frac{\lambda}{2} \sin \theta_m / (n_\omega \sin \rho)。$$

(1)、(2)式表明, 通过测量材料粉末状态下的倍频信号强度 $I^{2\omega}$, 就可估计其晶体倍频系数 d 的值; 测量 $I^{2\omega}$ 随 \bar{r} 的变化规律, 就可判别材料能否实现相匹配。另一方面, Miller(1964) 总结出—条经验规律, 材料平均倍频系数与平均折射率的关系为:

$$\langle d \rangle = (n_{2\omega}^2 - 1) (n_\omega^2 - 1)^2 \cdot \Delta / (4\pi)^3 \simeq (n^2 - 1)^3 \cdot \Delta / (4\pi)^3 \quad (3)$$

Δ 称为平均 Miller 倍频系数。对大量材料的测试表明, $\Delta = (1.5 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ esu}$ 。

由以上三式可见, 通过测量比较粉末样品倍频信号的强弱和平均折射率的大小, 就可以简捷地对材料倍频性能的优劣作出评价。

2.3 样品准备

用加工成光学平整的, 厚度约 1 mm 的石英片, 制备若干个容积为 $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 的样品槽, 将经过重结晶提纯的待测样品和参考样品, 在干燥条件下用球磨方式研碎, 然后用两道标准筛选出粒度在 $76 \sim 154 \mu\text{m}$ 范围内的样品粉末, 装槽备用。选择这一粒度范围就可以满足 (1)、(2) 式中的 $\bar{r} \gg \bar{l}_c$, $\bar{r} \gg \Gamma_{PM} / \sin \theta_m$ 条件。对有些不易过筛的样品可在显微镜下确定其粒度。

三、测试结果及误差分析

用该仪器可测得待测样品与参考样品在相同或相近物理条件下的相对倍频效率。由双踪

示波器或函数记录仪上显示的两脉冲峰值的比,即可得到这一相对值。在我们的测量中,是以 KDP(磷酸二氢钾)作为参考样品,测试环境温度为 15°C。为了检验测量结果的准确度,我们首先对一组已有文献数据的样品进行了测量和比较,见表 1。

从表中结果可以看出,该仪器在 $I^{2\omega}$ 不是太强的情况下,能够比较准确地完成半定量测量。对于倍频效率特别高的样品,如 DAN,可能是因光强度过大,使光电倍增管达到了饱和状态。这一问题可以通过增加衰减量来加以解决。对于倍频效率较低的样品,只能得到定性至半定量的结果。对于一些产生双光子荧光的材料,该仪器不能分辨出双光子荧光与 SHG 的差别。但双光子荧光的强度通常是很弱的,一般对测量结果影响不大。如果这时样品的倍频光也很弱($I^{2\omega}/I_{KDP}^{2\omega} < 0.02$),则需考虑双光子荧光的影响。但是,从筛选材料的目的考虑,该仪器的测试性能已相当好地满足了要求。

Table 1 The comparison of the data obtained with the data cited

Sample	$I^{2\omega}/I_{KDP}^{2\omega}$	$I^{2\omega}/I_{urea}^{2\omega}$	$I^{2\omega}/I_{urea}^{2\omega}$ cited
KDP	1		
UREA	14	1	1
MAP	182	13	10
MNA	280	20	22
ANDS	240	17	20
DAN	570	41	115

我们自己合成的五十个样品的测量结果见表 2。

我们从表 2 的结果中挑选出八个倍频效应较强的样品,再测定它们的平均折射率。由于这些样品的折射率都比较大,如用通常的 Becke 线法测量,很难配制如此大的折射率的液体。而且很难保证有机样品在这些液体中不发生任何作用及变化。所以,我们采用反射率换算法。该方法是以菲涅尔公式导出的折射率(n)和反射率(R)的关系为依据的。此关系式在忽略吸收作用时为

$$n = \frac{(1 + \sqrt{R})^2}{1 - R}$$

R 的测量用西德 LEITZ 公司生产的显微光度计进行。测得 R 后,代入上式即可算出样品的平均折射率 n 。结果列于表 3,表中样品序号与表 2 中相同。

将表 2、表 3 的数据绘入 Kurtz 的分类图^[3]中就可以把有倍频效应的材料分成四类。

为了能与文献中已报道的材料进行比较,首先将 $I^{2\omega}/I_{KDP}^{2\omega}$ 的值换算成 $I^{2\omega}/I_{SiO_2}^{2\omega}$ 比值(已测知 $I_{KDP}^{2\omega}/I_{SiO_2}^{2\omega} = 10$),然后分别以样品的 ($I^{2\omega}/I_{SiO_2}^{2\omega}$) 值和 n 值为纵坐标和横坐标,描点绘入图 2。

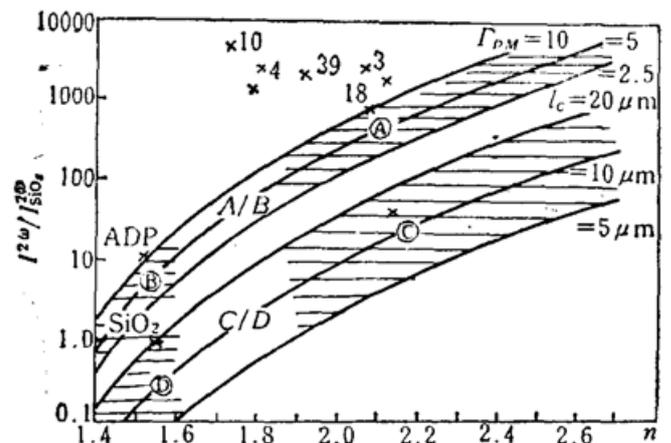


Fig. 2 Plot of second-harmonic intensities as a function of index of refraction, showing division into SHG classes

根据 Kurtz 和 Perry 的计算,凡落入 A、B 区及其以上区域的样品是可相位匹配的;落入 C、D 区的样品是不可相位匹配的。由此可见,我们所选出的八个样品,除了 No. 17 以外,都是可以位相匹配的。

Table 2 The relative SHG intensities of powder samples and the maximum absorption wavelengths

No.	Molecular structure		Particle sizes (μm)	Maximum absorption wavelengths λ_{max} (μm)	$I^{2\omega}/I_{\text{KDP}}^{\omega}$
	R	R'			
1	$-\text{NH}_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	76~154	376.6	0.75
2	$-\text{NH}_2$	$-\text{OCH}_3$	76~154	389.4	0.30
3	$-\text{NH}_2$	$-\text{Cl}$	76~154	363.5	285
4	$-\text{NH}_2$	$-\text{CH}_3$	76~154	376	280
5	$-\text{OCH}_3$	$-\text{NH}_2$	50~200	383.0	0.20
6	$-\text{NHCH}_2\text{COOH}$	$-\text{NO}_2$	76~154	351.5	30
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NHCHCOOH} \end{array}$	$-\text{NO}_2$	76~154	347.4	142
8	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NO}_2$	76~154	367.5	0.50
9	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{H}$	76~154	382.0	1.50
10	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NHCOCH}_3$	76~154	375.5	570
11	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}_2$	76~154	389.2	0.10
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NHCHCOOCH}_3 \end{array}$	$-\text{NO}_2$	76~154	340.7	182
13		$-\text{H}$	76~154		0.00
14		$-\text{H}$	76~154		5.80
15	$-\text{H}$		76~154		1.50
16		$-\text{NO}_2$	76~154	344.9	0.00
17		$-\text{NO}_2$	10~100	349.0	3.40
18		$-\text{NO}_2$	76~154	344.8	80
19		$-\text{NO}_2$	76~154	350.2	1.0
20		$-\text{NO}_2$	5~50	351.9	2.30
21		$-\text{NO}_2$	76~154	344.4	0.50
22		$-\text{NO}_2$	76~154	354.4	2.0
23		$-\text{NO}_2$	76~154	370.3	0.10

(续表)

NO.	Molecular structure		Particle sizes (μm)	Maximum absorption wavelengths λ_{max} (nm)	$I_{2\omega}^2/I_{\text{KDP}}^2$
	R	R'			
24		$-\text{NO}_2$	76~154	367.9	0.00
25	$-\text{NH}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	$-\text{NO}_2$	76~154	350.9	0.00
26	$-\text{NH}-\langle \text{O} \rangle-\text{Cl}$	$-\text{NHCOCH}_3$	5~50	385.6	0.10
27	$-\text{NH}-\langle \text{O} \rangle-\text{Cl}$	$-\text{NH}_2$	76~154	416.6	0.10
28		$-\text{NH}_2$	76~154	416.5	0.10
29	$-\text{H}$		76~154	391.2	1.80
30	$-\text{N}=\text{N}-\langle \text{O} \rangle-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	10~50	460.2	0.00
31	$-\text{N}=\text{N}-\langle \text{O} \rangle-\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	76~154	363.2	2.50
32		$-\text{OCH}_3$	76~154	393.2	0.30
33	$-\text{N}=\text{N}-\langle \text{O} \rangle-\text{OH}$	$-\text{OCH}_3$	76~154	390.4	0.80
34	$-\text{N}=\text{N}-\langle \text{O} \rangle-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCH}_3$	10~100	482.2	0.80
35		$-\text{H}$	76~154	385.5	13.7
36	$-\text{N}=\text{N}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	$-\text{Cl}$	76~154	358.5	10.0
37	$-\text{N}=\text{N}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	$-\text{CH}_3$	76~154	385.0	1.00
38		$-\text{H}$	5~50		2.40
39	$-\text{S}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	$-\text{H}$	76~154	341.5	240
40	$-\text{S}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	$-\text{NO}_2$	76~154	326.0	0.0
41	$-\text{S}-\langle \text{O} \rangle-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{H}$	76~154	337.2	2.40
42	$-\text{S}-\langle \text{O} \rangle-\text{NECH}_3$	$-\text{H}$	76~154	341.0	205
43	$-\text{S}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	$-\text{Cl}$	76~154	339.1	5.90

(续表)

NO.	Molecular structure		Particle sizes (μm)	Maximum absorption wavelengths λ_{max} (nm)	$I^{2\omega}/I_{\text{KDP}}^{2\omega}$
	R	R'			
44		-H	76~154	338.0	158
45		-NO ₂	10~60		6.80
46		-H	76~154		0.00
47		-H	76~154		0.10
48		-H	76~154		0.0
49		-NH ₂	76~154		0.30
50		-NO ₂	76~154		0.10

Table 3 The average refractive indexes of some samples

No.	3	7	12	17	18	39	10	4
n	2.06	1.78	2.11	2.13	2.08	1.91	1.72	1.80

四、结果讨论

从前面的测试过程和结果可以看到, 我们所采用的粉末测试技术原理简单, 方法简便, 使用简易, 结果可靠。运用这一技术我们新发现了八个有机化合物具有较高的倍频效应 ($>10 I_{\text{KDP}}^{2\omega}$) (即表 2 中 3, 6, 7, 18, 35, 36, 42, 和 44 号样品), 另外有九个化合物的倍频效应也比 KDP 高两倍以上 (表 2 中的 14, 17, 20, 22, 31, 38, 41, 43, 和 45 号样品)。并通过折射率的测定确定了 3, 7 和 18 号样品是可位相匹配的。由于 6, 35, 36, 42 和 44 号样品的倍频效率较高, 从图 2 不难看出, 它们也都是可以实现相位匹配的。这些化合物都是很有希望的新型非线性光学材料。它们的结晶形态或者为针状, 或者为片状, 都可以进行单晶体的生长。此外, 这类材料还具有倍频响应阈值低的特点。根据我们的试验, 当激光束功率降低到使 KDP 不能产生倍频效应时, 放入这些样品仍可测到倍频信号, 这一特性可给它们带来特殊功用。但是, 由于芳香族的硝基化合物基本上都是有颜色的, 这就必然会使得这类材料的抗光伤能力降低, 从而又限制了它们的使用范围。

另一方面, 测试的结果表明, 运用分子工程法的原理在具有共轭 π 电子的苯环上引入吸电子基团和给电子基团, 并引入一个可以使分子不具对称中心的取代基后, 确实有可能得到能产生高倍频效应的有机倍频材料, 方法是有效的。但是, 分子具有大的二阶极化率只是一个必要

条件,它并不能最终决定材料的倍频性能。表 2 中的数据说明了这一点,有许多样品尽管具有较理想的分子结构,但其倍频效率并不高。当然,出现这一现象的原因很复杂,除了晶体结构中产生了对称中心以外,也许还有一些尚未发现的因素在起作用。这需要我们更进一步地探索和研究晶体中的微观相互作用情况。

参 考 文 献

- 1 S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**(8), 3798 (1968)
- 2 D. J. Williams, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS symposium series (1983)
- 3 F. T. Arecchi, E. O. Schutz-Dubois, *Laser Handbook*, North-Holland, 1972

(收稿日期:1990年4月26日;修改稿收到日期:1990年8月27日)

新光敏剂磺化铝酞菁在小鼠移植瘤中分布的激光荧光研究

陈暨耀 陈文 谢荣 蔡怀新 余宏宇 董荣春

(复旦大学物理系,上海 200433)

(第二军医大学病理解剖教研室,上海 200433)

Fluorescence study on aluminum sulfonated phthalocyanine distribution in a transplanted mouse sarcoma

Chen Jiyao, Chen Wen, Xie Rong, Cai Huaixin

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Yu Hongyu, Dong Rongchun

(Department of Pathology and Anatomy, Second Military Medical College, Shanghai)

Abstract: The fluorescence quantum yield of new photosensitizer-aluminum sulfonated phthalocyanine (AISPC) was measured as 0.53, 21 times higher than that of HPD, which shows that AISPC has potential usage in tumor detection. In vivo measurement on mouse by using He-Ne laser induced fluorescence showed that, AISPC can selectively retain in S-180 sarcoma, and the maximum tumor: normal tissue ratio achieved 24-36 h after AISPC injection is about 2.5:1.

Key words: aluminum sulfonated phthalocyanine, transplanted sarcoma, fluorescence, photosensitizer

血卟啉衍生物(HPD)对肿瘤的亲合滞留特性,是肿瘤光敏治疗的首要条件。HPD在肿瘤中的分布,大多采用荧光法测量,但由于HPD的荧光产额太低,活体的探测只得使用像增强器等设备,加之激发用的氦离子激光器,使得整套探测系统复杂、昂贵^[1]。虽然Potter曾尝试用简便的氦氖激光作为激发光源^[2],以探测HPD 690 nm的第二个荧光峰,(其主荧光峰在630 nm,氦氖激光无法激发),但由于690 nm的荧光效率更低,而未见进一步的报道。近年来对新光敏剂的探索,活跃了肿瘤光敏诊治的研究,其中以酞菁类化合物最为突出,它们性能稳定,主