

# 由光学表面上吸附分子的二次谐波 研究 DASPI 和 PIC 分子的取向

邱德华 立群 王文超 罗毅  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

利用波长  $\lambda=1.06\mu\text{m}$  的线偏振激光光束,作用到熔石英或玻璃光学表面的 DASPI[2-(p-dimethyl-aminostryryl)-pyridyethyl iodide] 和 PIC(N, N'-diethyl-pseudoisocyanine chloride) 吸附分子膜上,在一定条件下可观察到二次谐波的产生。通过调整基波激光的线偏振方向和旋转样品基板,实验上我们确定这两种分子的轴线(偶极矩)取向与基板表面相垂直。

在溶液中,激光染料分子或其它有机分子轴线是随机取向的。但如果分子被吸附在光学或金属表面上时,由于存在着范德瓦尔斯力<sup>[1]</sup>,氢键<sup>[1,2]</sup>和金属离子在羧基间的束缚力<sup>[2,3]</sup>,使被吸附的分子在基板表面上有序的按一定的取向排列。对分子膜结构的研究目前已相当广泛。一般实验上采用 X 射线和电子衍射法研究分子的排列方式、间隔和轴向电子密度,而利用红外光谱和电子顺磁共振方法给出吸附分子的取向及原子间相互位置等参数。我们利用激光在吸附分子膜层上引起的二次谐波,给出染料 DASPI 分子和有机 PIC 分子的轴线(偶极矩方向)在熔石英和 K<sub>2</sub>O 玻璃基板表面上的取向。

## 一、理 论

吸附分子膜所以能产生二次谐波信号,主要是因为分子的二阶极化率  $\chi^{(2)}$  不为零。电偶极、磁偶极和电四极矩对  $\chi^{(2)}$  都有贡献,但由于后两者相对于电偶极矩来说很小,这里暂予忽略。我们主要考虑电偶极近似情况。对于一个分子来说,分子的主轴方向有最大的偶极矩。所以如果基波激光是线偏振的,其电矢量平行于分子主轴方向时,有最大的二次谐波信号产生,而当两者正交时,不产生二次谐波。分子的二阶极化强度  $\mathbf{P}^{(2)}(2\omega)$  为

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (1)$$

将张量计算转化成矢量计算<sup>[4]</sup>,上式可写成

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = [\chi^{(2)}(2\omega) \cdot \mathbf{E}] \mathbf{E}, \quad (2)$$

取一直角坐标系 XYZ。i、j 和 k 分别为在 X、Y 和 Z 方向上的单位矢量,于是  $\chi^{(2)}$  可写成分量形式

$$\chi^{(2)} = \chi_1^{(2)} \mathbf{i} + \chi_2^{(2)} \mathbf{j} + \chi_3^{(2)} \mathbf{k}, \quad (3)$$

由于基波激光光束沿 Z 轴传播,激光是线偏振的(电矢量平行于 X 轴),于是  $\mathbf{E}(\omega)$  可写成

$$\mathbf{E}(\omega) = E(\omega) \mathbf{i}, \quad (4)$$

如果  $\chi^{(2)}$  与  $E$  相垂直, 则  $\chi^{(2)} \cdot E = 0$ , 即极化强度  $P^{(2)}(2\omega) = 0$ , 此时二次谐波消失。于是有  $\chi_1^{(2)} E = 0$ , 因为  $E \neq 0$ , 则

$$\chi_1^{(2)} = 0. \quad (5)$$

而  $\chi_1^{(2)}$  是与分子在基板上的取向角  $\theta$  ( $\theta$  是分子轴线与基板法线所成的角) 的函数。根据 (5) 式可导出分子取向(分子轴线或分子偶极矩)方向。

具体推导如下:

首先我们要适当选取坐标系(如图 1 所示)。设吸附分子的基板平面垂直于纸面,  $PP'$  为基板与纸面的交线, 分子的偶极矩方向为  $Z''$ , 取  $Y''$  轴垂直于纸面向上, 且在基板平面上。  $X''$  轴由右手定则确定。从而确定了  $X''Y''Z''$  坐标系。取基板法线为  $Z'$  轴, 令  $Y'$  与  $Y''$  轴一致, 由右手定则确定  $X'Y'Z'$  坐标系。  $OZ'$  与  $OZ''$  成  $\theta$  角。假定光线是沿  $OZ$  轴传播的,  $Y$  与  $Y'$  和  $Y''$  轴一致, 由右手定则确定  $XYZ$  坐标系。  $O$  为三个坐标系的公共坐标原点。  $OZ$  与  $OZ'$  成  $\alpha$  角。此时极化率  $\chi^{(2)}$  在  $X$  轴上的分量  $\chi_1^{(2)}$  为零。

在坐标系  $X''Y''Z''$  中, 极化率  $\chi^{(2)}$  为

$$\chi^{(2)} = \chi_1''(2\omega)\mathbf{i}'' + \chi_2''(2\omega)\mathbf{j}'' + \chi_3''(2\omega)\mathbf{k}'', \quad (6)$$

其中  $\mathbf{i}''$ 、 $\mathbf{j}''$  和  $\mathbf{k}''$  分别为在  $X''$ 、 $Y''$  和  $Z''$  方向上的单位矢量。利用 (6) 式, 在  $X'Y'Z'$  坐标系中, 极化率的各个分量可表示为

$$\left. \begin{aligned} \chi_1'(2\omega) &= \chi_1''(2\omega)\cos\theta - \chi_3''(2\omega)\sin\theta, \\ \chi_2'(2\omega) &= \chi_2''(2\omega), \\ \chi_3'(2\omega) &= \chi_3''(2\omega)\cos\theta + \chi_1''(2\omega)\sin\theta, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

而在  $XYZ$  坐标系中, 极化率  $\chi^{(2)}$  的  $X$  轴分量  $\chi_1^{(2)}(2\omega)$  与  $\chi_1'(2\omega)$  和  $\chi_3'(2\omega)$  的关系为

$$\chi_1^{(2)}(2\omega) = \chi_1'(2\omega)\cos\alpha - \chi_3'(2\omega)\sin\alpha, \quad (8)$$

因为  $\chi_1^{(2)}(2\omega) = 0$ , 所以

$$\chi_1'(2\omega)\cos\alpha = \chi_3'(2\omega)\sin\alpha. \quad (9)$$

令

$$\operatorname{tg}\beta = [\chi_1''(2\omega)/\chi_3''(2\omega)]. \quad (10)$$

由 (7) 和 (9) 式我们获得取向角  $\theta$  为

$$\theta = \beta - \alpha, \quad (11)$$

$\alpha$  角的值可由实验确定,  $\beta$  角的大小可根据所研究的分子结构具体给出。

在实验测定前, 我们需要对 DASPI 和 PIC 分子做具体分析。PIC 有机分子的结构式及有关光谱性质见文献 [5]。这里仅就 DASPI 分子做详细说明。图 2 给出 DASPI 分子的结构式。吡啶基

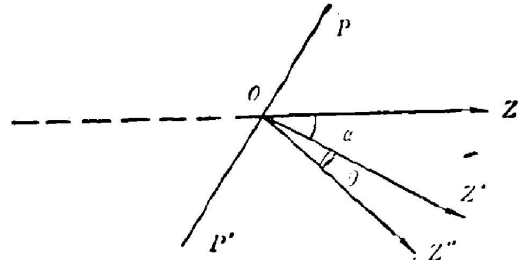


Fig. 1 Coordinate system, where  $y$ ,  $y'$  and  $y''$  axes are perpendicular to the surface of the paper;  $x$ ,  $x'$  and  $x''$  are not given

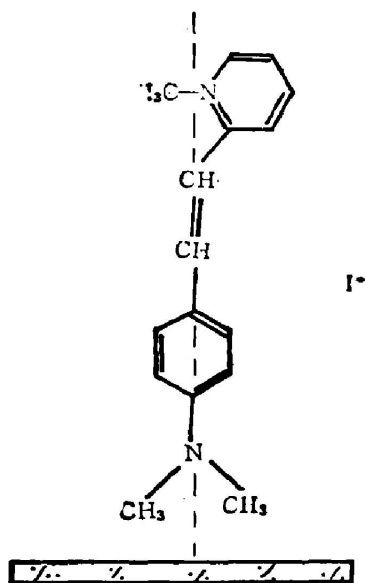


Fig. 2 The molecular structure of laser dye DASPI. Dashed line normal of the substrate (fused quartz or K, glass) and also axis of the molecule DASPI

吡啶基



是平面型的,各化学键都处于同一平面内。吡啶环下面的链环



和侧面的一 $\text{CH}_3$ 具有供电效应,而吡啶基有吸电效应。显然,吡啶环下面的链环比侧面的一 $\text{CH}_3$ 有更大的作用。所以 DASPI 是极性分子,具有永久性的偶极矩,图 2 中虚线给出偶极矩的方向。分子的极化率  $\chi^{(2)}$  在偶极矩方向的分量较其它方向的为大。

## 二、实验装置和实验结果

实验装置示于图 3 中。激光器输出波长为  $\lambda=1.06\ \mu\text{m}$  的激光光束。经滤光片  $F_1$  将短于  $1.06\ \mu\text{m}$  的氙灯杂散光滤掉。 $P$  为起偏器,使基波激光变成线偏振光。 $BS_1$  和  $BS_2$  为分束器。一束光用强流管  $PD_2$  接收,信号用来做为示波器的外触发信号,另一束光用光电管  $PD_1$  接收,监视激光输出强度。透镜  $L$  可改变基波光束在样品上的强度。在基波激光作用下,吸附分子可产生低转换效率的二次谐波信号。 $F_2$  为截止滤光片,将基波全部滤除,而让二次谐波( $\lambda=5300\ \text{\AA}$ )激光通过。 $F_2$  后面为一光栅单色光计,出射夹缝处用光电倍增管  $PM$  接收,信号用示波器显示。

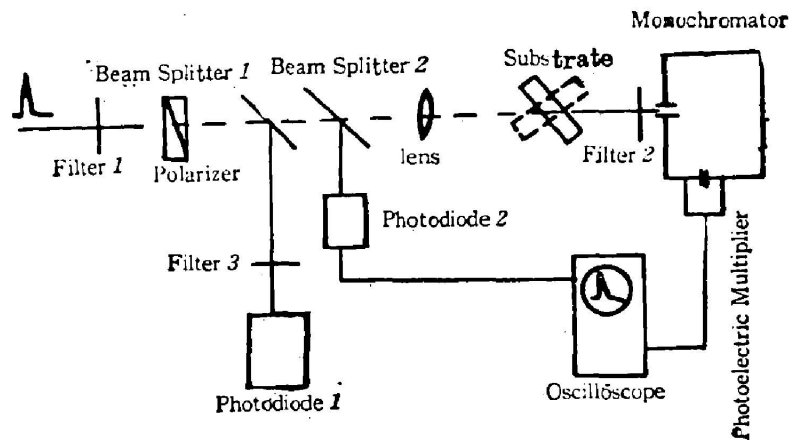


Fig. 3 Experimental arrangement for measuring molecular orientation

首先,样品基板与基波激光光束成一定角度(任意取的,约为  $45^\circ$  左右),且与纸面垂直。通过改变基波的线偏振方向,可以获得二次谐波信号极小(零信号)和极大时基波的偏振方向。当二次谐波信号为极大时,我们定义前面讨论的  $XYZ$ ,  $X'Y'Z'$  和  $X''Y''Z''$  三个坐标系。此时(4)式成立,且基波的电场矢量方向与  $X$  轴方向一致。因为分子偶极矩方向与  $Z$  轴不一致(因为基板与  $Z$  轴成的角度是任意取的),所以在  $X$  轴方向偶极矩分量不为零,有二次谐波产生。将起偏器  $P$  旋转  $90^\circ$  后,观察不到二次谐波信号,说明  $\chi_2^{(2)}=0$ 。在所定义三个坐标系中(电矢量方向与  $X$  轴方向一致),以  $OY$  为轴,旋转基板  $PP'$ ,在基板处于某一确定位置时,二次谐波信号消失。然后我们旋转起偏器  $P$ ,使  $\mathbf{E}(\omega)=E(\omega)\mathbf{j}$  成立。此

时仍观察不到二次谐波信号。于是得出  $\chi_1^{(2)}$  也为零, 即  $\chi_1^{(2)} = \chi_2^{(2)} = 0$ 。从(10)式得到  $\beta = 0$ 。

下面要确定  $\chi_1^{(2)}$  的方向(即分子轴线方向)。从所定义三个坐标系的初始状态出发, 以  $OY$  为轴顺时针方向旋转吸附分子基板(图 3 中基板的实线位置), 同时观测二次谐波信号随基板旋转角度的变化。基板最终被旋转了  $90^\circ$  度(图 3 中虚线位置)。图 4 给出 DASPI 染料的二次谐波强度和基板法线与基波光束夹角  $\theta$  的关系曲线。PIC 分子膜有类似的曲线, 图 4 中每个实验点是 20 次测量结果的平均值, 曲线顶点位置的误差在  $\pm 1.5$  度范围内。从曲线看出, 当基板法线与基波光束平行时二次谐波消失。从而得出 DASPI 和 PIC 吸附分子的轴线(偶极矩)方向(图 2 中虚线所示), 垂直于熔石英或  $K_9$  玻璃基板表面。

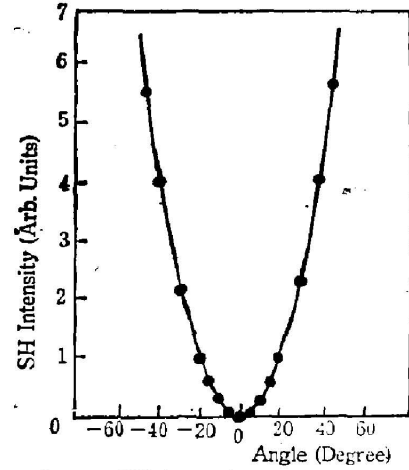


Fig. 4 SH intensity versus angle between the normal of the substrate and the fundamental laser beam (DASPI)

### 三、简短结论

吸附在熔石英或  $K_9$  玻璃表面上的 DASPI 和 PIC 染料分子, 在激光作用下产生二次谐波。利用二次谐波实验上测定了这两种分子轴线垂直于基板表面。

### 参 考 文 献

- [1] P-A. Chollet *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 3 (Feb), 1042.
- [2] H. Hasmonay *et al.*; *Thin Solid Films*, 1980, **68**, No. 1 (May), 21.
- [3] P-A. Chollet; *J. Phys. C*, 1974, **7**, No. 22 (Nov), 4127.
- [4] S. J. Lalama *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1979, **20**, No. 3 (Sep), 1179.
- [5] E. Daltrozzo *et al.*; *Photographic Science and Engineering*, 1974, **18**, No. 4 (Jul/Aug), 441.

## Study of the orientation of molecules DASPI and PIC adsorbed on an optical surface

QIU PEIHUA, LI QUN, WANG WENYAI AND LUO YI

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

(Received 17 June 1985; revised 5 September 1985)

### Abstract

With a linearly polarized laser beam of wavelength  $\lambda=1.06\mu\text{m}$  acting on the monolayer of the laser dye 2-(*p*-Dimethylaminostryryl *L*)-Pyridyethyl iodide (DASPI) and the organic molecules *N*, *N'*-diethyl-pseudoisocyanine chloride (PIC) on a smooth surface made of fused quartz or glass, the SHG by DASPI or PIC can be detected easily. By changing the direction of the linear polarization of the fundamental wave and rotating the substrate, we have found that axes (electric-dipole) of both kinds of molecules are perpendicular to the surface of the substrate.