

# 亚相中离子对半花菁多层膜 光学性质的影响

韩 奎 陆兴泽 徐建华 马世红 刘丽英 王文澄

(复旦大学物理系激光物理研究室与三束材料改性国家重点实验室 上海 200433)

**提要** 研究了亚相中二价阳离子  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  对非活性氮冠醚分子的  $\pi$ -A 曲线、半花菁/氮冠醚 Y 型交替多层膜的紫外可见吸收光谱、稳态荧光光谱和光学二次谐波强度的影响。在氮冠醚分子的单层膜中,分子的占有面积依赖于亚相中的离子。交替多层膜的吸收峰位置、稳态荧光峰的位置和光学二次谐波强度由亚相中的离子所调制,并且解释了可能的物理机制。

**关键词** 二阶光学非线性, LB 多层膜, 半花菁, 氮冠醚

从实用的角度来讲,利用 LB(Langmuir-Blodgett)膜制作二阶非线性光学器件要求 LB 膜具有非中心对称结构、大的非线性光学极化率和足够的厚度,但是单一种半花菁染料很难形成稳定的非中心对称结构的 LB 膜(比如 X 型和 Z 型结构的 LB 膜)。为了解决这一困难,人们通常用具有光学活性的半花菁和非光学活性的隔层材料花生酸(惰性材料)制备交替 Y 型多层膜<sup>[1]</sup>,可以得到稳定的具有非中心对称结构的 Y 型多层膜。以前的工作大多把精力集中在选择成膜性能好和具有较大光学非线性极化率  $\beta$  的光学活性材料上(比如半花菁、芪盐和半花菁等),而有关光学非活性垫衬材料的报道却极少,但光学非活性材料的性质、成膜性能及其与光学活性材料的相互作用规律也是 LB 膜在非线性光学器件和光电器件领域必须解决的问题。

本文报道了亚相中二价阳离子  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  对一种具有双脂肪链的盘状分子隔层材料,1,10 双十八烷酰-4,6,13,15-四烯-18-氮冠-6(简称为 NC)分子的压力-面积等温线( $\pi$ -A 曲线)和 NC 与光学活性材料半花菁制备的 Y 型交替 LB 多层膜的紫外-可见吸收光谱、稳态荧光光谱和光学二次谐波强度的影响,为优化制膜条件提供了理论基础。

## 1 实 验

将半花菁分子和 NC 分子(分子结构如图 1 所示)分别配制成  $10^{-3}$  mol 的氯仿溶液(0.64 mg/mL 和 0.78 mg/mL),然后分别铺展到芬兰制造的 KSV 5000 型拉膜机的两个 Langmuir 槽中,亚相中分别含有浓度为  $3 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  和  $\text{CoCl}_2$  的二次蒸馏的去离子水。亚相温度为  $20^\circ\text{C}$ 。pH 值为 5.8~6.0。等待半小时以使氯仿充分挥发。以 3 mm/min 的速度压膜来记录压力-面积等温线。在尺寸为 30 mm  $\times$  20 mm  $\times$  2 mm 的亲水石英基板上以恒定的

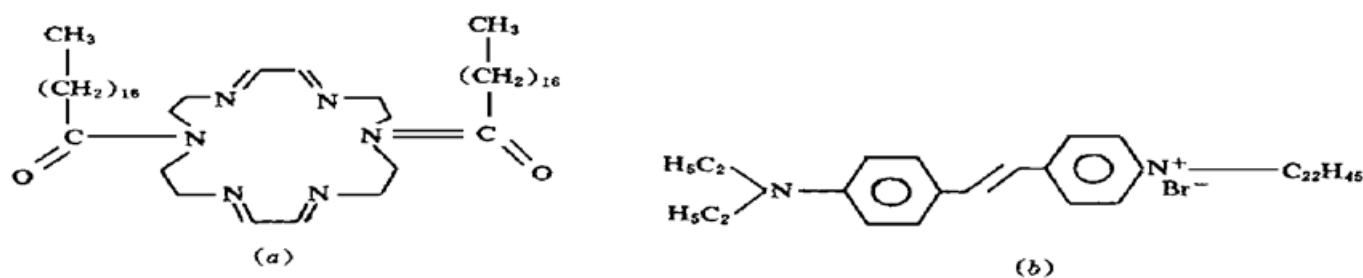


图 1 实验中所用材料的分子结构

(a) 氮冠醚; (b) 半花菁

Fig. 1 The molecular structures of the materials used in the experiment

(a) NC; (b) hemicyanine

0.03 N/m 的表面压力下制备 Y 型交替多层膜。基板以 3 mm/min 的速度向上运行时淀积半花菁分子, 基板以 2 mm/min 的速度向下运行时淀积 NC 分子。在亚相中分别含有  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  和纯水的情况下, 我们淀积了 4 块 24 双层的半花菁与 NC 的交替 Y 型 LB 多层膜样品, 在制备样品的过程中, 两种分子的转移比可保持在  $1 \pm 0.08$  的范围内。在进行各种光学测量之前, 把 LB 膜样品的一面擦去。室温下, 紫外-可见吸收光谱、稳态荧光光谱和变入射角二次谐波的测量装置和方法见文献[2, 3]。

## 2 结果和讨论

### 2.1 亚相中含有不同二价阳离子 $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ 时 NC 分子的 $\pi$ -A 曲线

图 2 显示了亚相中含有不同离子时的  $\pi$ -A 曲线。从图中可明显看出两点, 其一是 NC 分子的  $\pi$ -A 曲线显示出明显的三相结构(气相、液相和固相), 在固相区域, 氮冠醚分子的  $\pi$ -A 曲线相当陡峭, 而且在挡板位置不变时, 其分子的表面压力相当稳定, 这些都与花生酸分子的 Langmuir 膜的  $\pi$ -A 曲线极为相似, 这充分说明在气液界面上, NC 分子能形成相当好的有序排列, 即 NC 分子也是一种相当好的成膜材料。另一方面, NC 分子的  $\pi$ -A 曲线也强烈地依赖亚相中的离子。也就是说, 亚相中的离子可以对 NC 分子的  $\pi$ -A 曲线的形状和气液界面上的分子的有序排列有一定程度的操纵。在表面压为 0.03 N/m 时, 亚相中含有  $\text{Cd}^{2+}$  离子的情况下, NC 分子占有面积

积为  $0.66 \text{ nm}^2$ ;  $\text{Co}^{2+}$  离子情况下, NC 分子占有面积为  $0.51 \text{ nm}^2$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  离子情况下, NC 分子占有面积为  $0.48 \text{ nm}^2$ ; 纯水情况下, NC 分子占有面积为  $0.61 \text{ nm}^2$ 。这说明在  $\text{Ba}^{2+}$  离子情况下, NC 分子相距最近, 在  $\text{Cd}^{2+}$  离子情况下, NC 分子相距最远。产生上述现象可能是由于 NC 分子与亚相中的离子络合, 导致在不同离子情况下水面上的 NC 分子的排列和取向的变化, 从而导致 NC 分子的不同的占有面积。分子与亚相中的离子络合, 导致分子的占有面积不同这一点已

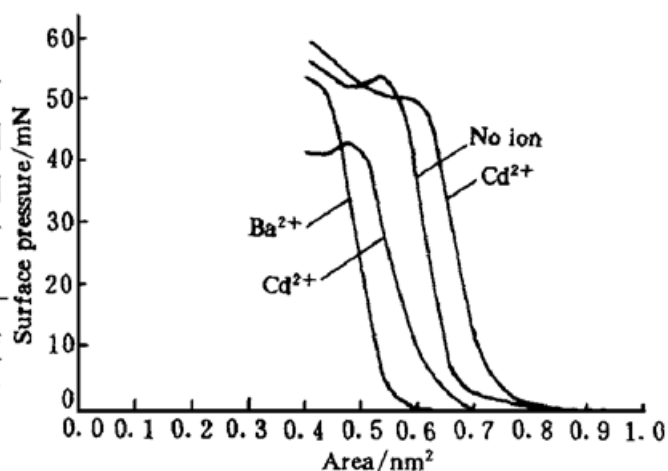


图 2 在 20°C 时, 亚相中含有不同离子时 NC 分子的压力面积等温线

Fig. 2 The isotherms of NC at 20°C with pure water and different ions in the subphase

被 Ouying 等<sup>[4]</sup>研究氮-十六烷基-8-羟基-2-喹啉碳(HHQ)单层膜时所证实。

我们以前用 X 光小角衍射表征了 NC 分子 Y 型多层膜结构, 得到 NC 分子的 LB 膜的衍射图样与花生酸的衍射图样非常类似, 证明了 NC 分子在 LB 膜中的规则有序排列, 具有一定的周期结构<sup>[3]</sup>,

说明 NC 分子是一种很好的隔层材料。

### 2.2 交替多层膜的紫外可见吸收光谱

图 3 显示了在室温下所测得的亚相中加入不同离子时 24 双层的半花菁与 NC 交替 Y 型 LB 多层膜的紫外可见吸收光谱。由于在此波段内 NC 分子无吸收, 因此吸收主要由半花菁分子提供。从图中可看出在亚相中含有钡离子(峰位 430 nm)和钴离子(峰位 450 nm)时, 交替多层膜的吸收峰的位置相对于亚相为纯水(峰位 460 nm)时发生了显著的蓝移, 而镉离子时吸收峰的位置(470 nm)相对于纯水时的吸收峰发生了红移。这一现象可作如下解释, 根据文献[3]所述, 在半花菁与 NC 的交替多层膜中半花菁分子嵌入在 NC 分子的双脂链空穴之间。因此在各种不同离子情况下, 可近似地认为相邻半花菁分子之间的距离就是相邻 NC 分子之间的距离, 由于相邻半花菁分子的偶极-偶极相互作用与分子的距离有关, 距离越小, 相互作用强度越大, 也就是说激发态的能移越

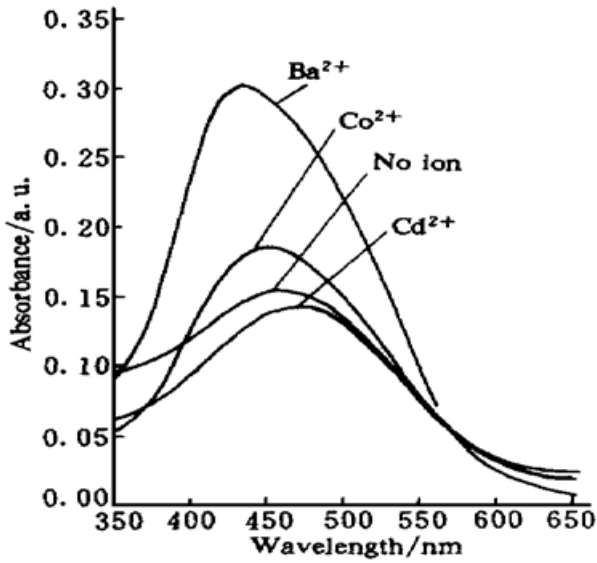


图 3 亚相中含有不同离子时样品的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 The absorption spectra of the samples deposited with pure water and different ions in the subphase

大, 因此吸收峰的移动越大。由于加入钡离子和钴离子时 NC 分子的距离比纯水情况下小, 也就是半花菁分子的距离小, 因此在加入钡离子和钴离子时半花菁分子的相互作用能比纯水时大, 所以相对于纯水情况下发生蓝移量较大, 且钡离子时蓝移; 同样, 亚相中含有镉离子时, 由于此时作用能比纯水情况下小, 所以相对于纯水情况下吸收峰发生了红移。

### 2.3 二次谐波强度与亚相离子的关系

图 4 给出了亚相中含有 Cd<sup>2+</sup> 时, 所测样品的透射 SHG 强度  $I_{pp}$  随入射角的变化(图中用“ $\theta$ ”表示)。由于 NC 分子的二阶非线性极化率  $\beta$  比半花菁小 2 个量级, 因此所测得的二次谐波主要是半花菁的贡献。由于基板上只一面有膜, 所以仅得到干涉条纹的包络曲线。利用文献[3]进行曲线拟合, 可以得到 LB 膜的二阶光学非线性系数和分子发色团与基板法向的夹角  $\psi$ 。拟合过程中所用的已知参数为: 石英玻璃的折射率分别为  $n_{\omega} = 1.46008, n_{2\omega} = 1.44940$ ; 样品的相对介电常数  $\epsilon_{\omega} = 1.96, \epsilon_{2\omega} = 3.00$ ; 石英晶体的折射率  $n_{\omega} = 1.53413, n_{2\omega} = 1.54702$ , 石英晶体的二阶光学非线性系数  $\chi^{(2)} = 0.46 \text{ pm/V}^{[7]}$ 。四块样品的拟合结果分别如下: 亚相中含有镉离子时  $\beta = 4.25 \times 10^{-28} \text{ esu}, \psi = 29^\circ$ ; 亚相为纯水时  $\beta = 2.87 \times 10^{-28} \text{ esu}, \psi = 32^\circ$ ; 亚相中含有钴离子时  $\beta = 1.04 \times 10^{-28} \text{ esu}, \psi = 37^\circ$ ; 亚相中含有钡离子时  $\beta = 8.25 \times 10^{-29} \text{ esu}, \psi = 41^\circ$ 。图 4 中实线为拟合曲线。根据  $\chi^{(2)} = N\beta$  (其中  $N$  为分子面密度), 可以得到亚相中含有镉离子、钴离子、钡离子和纯水情况下的二阶非线性极化系数  $\chi^{(2)}$  分别为  $2.31 \times 10^{-8} \text{ esu} (9.66 \text{ pm/V}), 5.64 \times 10^{-9} \text{ esu} (2.33 \text{ pm/V}), 4.53 \times 10^{-9} \text{ esu} (1.90 \text{ pm/V})$  和  $1.56 \times 10^{-8} \text{ esu} (6.53 \text{ pm/V})$ 。很显然 LB 膜的二阶非线性极化系数随亚相中离子不同而发生改变, 从而导致二次谐波强度依赖于亚相中的离子。

从这一结果可以看出在镉离子时  $\chi^{(2)}$  最大, 钡离子时  $\chi^{(2)}$  最小。这一现象可由下述理论解释。根据有机分子双能级模型<sup>[5]</sup>, 供电子基团和受电子基团可通过共轭大  $\pi$  键体系发生分子内部的电荷转移, 由此产生的分子二阶非线性极化率可以写成下式

$$\beta = \frac{C\hbar\omega_g}{(\omega_g^2 - \omega^2)(\omega_g^2 - 4\omega^2)} \quad (1)$$

式中  $\hbar\omega_g$  为分子激发态与基态的能量差, 此值可通过测量吸收峰的位置得到。 $\omega$  为入射光波的基频( $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ ),  $C$  为成正比于跃迁的振子强度及基态与激发态的偶极矩差。从吸收谱中可以看出, 相对于纯水情况下, 离子的加入改变了半花菁分子的激发态与基态的能量差  $\hbar\omega_g$ , 从而导致二次谐波的近共振效应(镉离子)和去共振效应(钡离子和钴离子), 引起  $\chi^{(2)}$  的增大和减少, 这和实验结果符合得相当好。综上所述, 亚相中加入不同离子引起  $\chi^{(2)}$  变化的主要原因是有机分子的近共振效应或去共振效应引起。所以可以完全理解所测样品的 SHG 强度随离子的不同而变化, 且在亚相中含有镉离子时二次谐波强度最大, 钡离子时 SHG 强度最小。

#### 2.4 半花菁与氮冠醚的交替多层膜的稳态荧光光谱

图 5 给出室温下亚相中加入不同离子时半花菁与 NC 交替多层膜的荧光光谱图。从图可以看出, 含有镉离子时峰位为 630 nm, 纯水时峰位为 621 nm, 含有钴离子时为 606 nm 和含有钡离子时为 597 nm。还可以看到, 稳态荧光光谱中样品的发射峰相对于纯水情况的发射峰的移动与吸收光谱中的移动(蓝移或者红移)是一致的, 再次证明离子的加入改变了 NC 分子的相对距离, 从而改变了半花菁分子的偶极-偶极作用强度, 因而改变了激发态与基态的能量差。

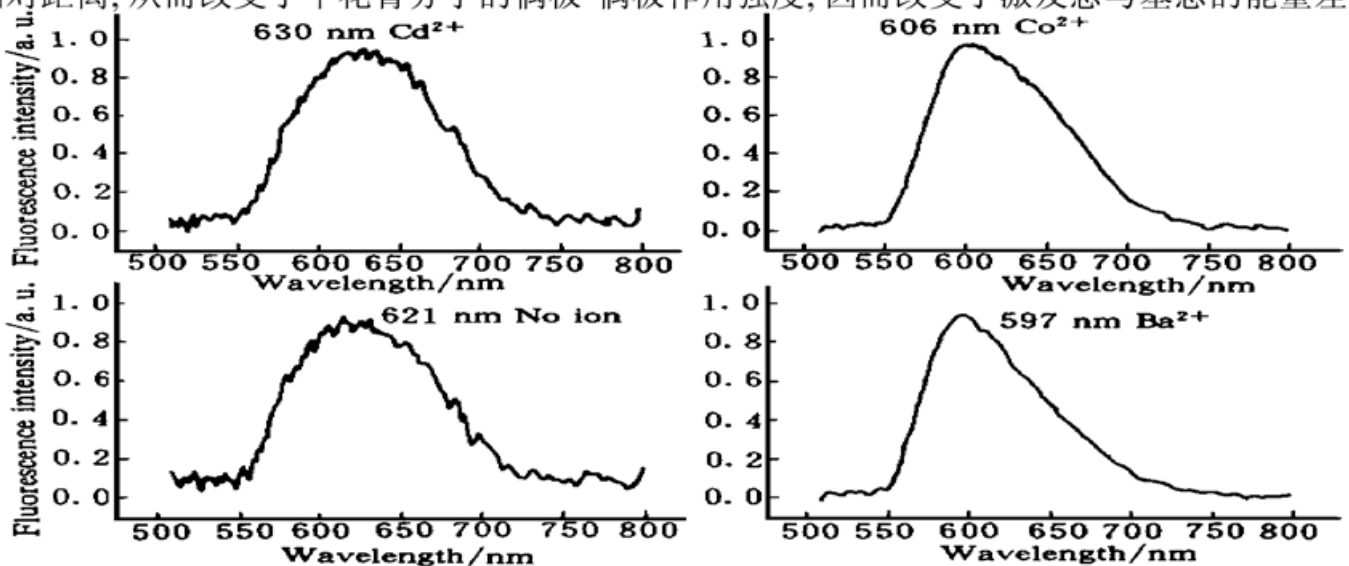


图 5 室温下 4 种样品的稳态荧光光谱图

Fig. 5 The measured steady state fluorescence spectra of samples deposited with pure water and different ions in the subphase

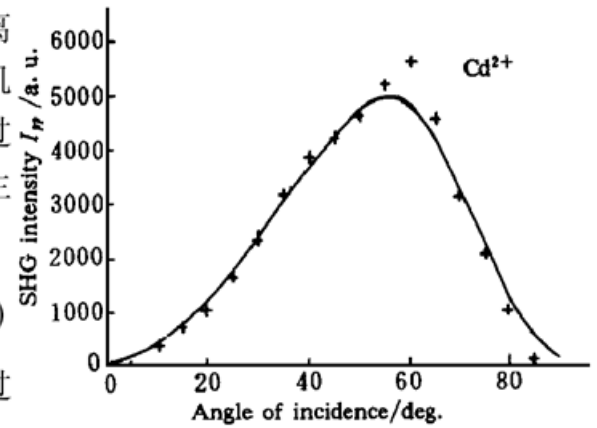


图 4 样品的  $I_{pp}$  随入射角的变化关系

“+”代表实验点, 实线代表理论拟合曲线

Fig. 4 The  $p \rightarrow p$  SHG intensity of sample deposited with  $\text{Cd}^{2+}$  ions in the subphase as a function of the incidence angle

Plus signs (+) are the experimental data and the solid line represents the theoretical results

### 3 结 论

纯氮冠醚分子不仅可以形成结构优良的分子膜体系,而且其  $\pi$ -A 曲线随亚相中二价离子的不同而改变,也就是说在 NC 分子膜中,NC 分子的距离随着亚相中的离子发生变化。用 NC 与半花菁分子制备成交替 Y 型多层膜时,多层膜的紫外可见吸收光谱、稳态荧光光谱和光学二次谐波强度也随亚相中的离子发生变化。相对于亚相为纯水时的吸收峰、荧光峰和二次谐波强度,加入  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  离子时,吸收峰和荧光峰蓝移,二次谐波强度减小,加入  $\text{Cd}^{2+}$  离子时,吸收峰和荧光峰红移,二次谐波强度增大。

### 参 考 文 献

- 1 L. M. Hayden, B. L. Anderson, J. Y. S. Lam *et al.*. Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett films of hemicyanine-poly(octadecyl methacrylate) and hemicyanine-behenicacid. *Thin Solid Films*, 1988, **160**: 379~ 388
- 2 K. Han, X. Z. Lu, J. H. Xu *et al.*. Spectral and dynamic studies on molecular aggregation in hemicyanine Langmuir-Blodgett films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**(21): 2923~ 2927
- 3 S. H. Ma, X. Z. Lu, J. H. Xu *et al.*. Second-harmonic generation in interleaved hemicyanine/nitrogen-crown Langmuir-Blodgett multilayers. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**(19): 2651~ 2655
- 4 J. M. Ouying, Z. H. Tai, W. X. Tang. Metal ion complexation of N-hexadecyl-8-hydroxy-2-quinolinecarboxamide in monolayers at the air-water interface and in organized monolayer systems. *Thin Solid Films*, 1996, **289**: 199~ 206
- 5 J. L. Oudar, D. S. Chemla. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited states dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(6): 2664~ 2668

## Effects of Divalent Ions in Subphase on Optical Properties of Hemicyanine Langmuir-Blodgett multilayers

Han Kui Lu Xingze Xu Jianhua Ma Shihong Liu Liying Wang Wencheng

(State Key Joint Laboratory of Material Modification by Laser, Ion, and Electron Beams,  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The surface pressure-area isotherms of a new type of two legged inert amphiphilic molecule 1, 10-bis(stearyl-4, 6, 13, 15-tetraene-8-nitrogen-6) (abbreviated as NC) monolayers at the air-water interface in the subphase containing divalent ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) and the effects of divalent ions in the subphase on the UV-visible absorption spectroscopy, steady-state fluorescence spectroscopy and optical nonlinear properties of Y-type hemicyanine/NC interleaving Langmuir-Blodgett multilayers were investigated. The  $\pi$ -A isotherms of NC molecules are strongly dependent on the divalent ions in the subphase. It was found that the peak positions of absorption and steady state fluorescence spectra of the alternating multilayers and the optical second harmonic intensity varied with the divalent ions in the subphase. The  $2\omega$  resonance effect of  $\beta$  was responsible for the observed  $\chi^{(2)}$  enhancement.

**Key words** optical second harmonic generation, Langmuir-Blodgett multilayers, hemicyanine, NC