

C₆₀ LB 单分子膜的电光 Pockels 效应*

王恭明 文 军

(复旦大学物理系 上海 200433)

提要 用电光调制衰减全反射光谱技术研究了 C₆₀与花生酸混合的 LB 单分子膜的 Pockels(普克尔)效应。测量得到 C₆₀ LB 膜的二阶非线性光学系数 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = 0.5 \times 10^{-12} \text{ m/V} (1.3 \times 10^{-9} \text{ esu})$ 。这一结果与用光学二次产生测量 C₆₀热蒸发膜的 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 同一数量级。并利用单分子层模型计算了 C₆₀分子的超极化率为 $\beta = 1.1 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 。

关键词 Pockels 效应, LB 单分子膜, 电光调制衰减全反射谱

C₆₀及其相关材料能够产生大的非线性光学响应^[1-5]。一般来说,球状 C₆₀分子具有中心反演对称,故在电偶极子近似下,其二阶非线性应该消失。但许多研究工作都报告了中心对称面心立方结构晶化的 C₆₀薄膜产生了相当强的二次谐波信号^[2-5]。Wang 等^[4]还证明了二次谐波信号强度与 C₆₀薄膜厚度的平方成正比,这一结果表明界面效应对二次谐波信号强度的影响可以忽略。因此 C₆₀薄膜可观的光学二次谐波信号是起源于中心对称介质允许的电四极子和(或)磁偶极子对二阶非线性的贡献^[5,6]。Qin 等理论计算了 C₆₀材料电四极子的二阶非线性极化率为 $2.5 \times 10^{-9} \text{ esu}^{[6]}$,这与 Wang 等用光学二次谐波产生测量的结果^[4]一致。

本工作用与光学二次谐波产生不同的实验方法,即 Pockels 效应研究了 C₆₀的二阶光学非线性。用电光调制衰减全反射(ATR)技术测量了描写 C₆₀和花生酸(AA)混合 LB 单分子膜电光性质的二阶光学非线性系数,并由此推算出 C₆₀ LB 的二阶光学非线性极化率 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = 0.5 \times 10^{-12} \text{ m/V} (1.3 \times 10^{-9} \text{ esu})$ 。这一结果与文献[4]用光学二次谐波(基频波长为 1.06 μm)测量的结果 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = 2.1 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 在数量级上是一致的。

1 实验方法

1.1 C₆₀/AA 混合 LB 单分子膜的制备

C₆₀分子可以在以水为亚相的表面形成单分子层,但它在压膜时发生聚集,很难用垂直提拉法在基板上淀积纯 C₆₀的 LB 单分子膜。由于 C₆₀分子具有较强的憎水性使它能够与具有很好的 LB 成膜性能的 AA 分子混合制备 LB 单分子膜。制膜利用 KSV 5000 型 Langmuir 槽,亚相条件:温度 20°C, pH 值控制在 5.8 左右。制备了 C₆₀和 AA 摩尔比为 1:1 的混合氯仿溶液,把它们铺展在二次蒸馏的去离子水(亚相)表面上。一小时后开始压膜,根据表面压力-面积等

* 国家自然科学基金(19834030)资助项目。

收稿日期: 1997-12-08; 收到修改稿日期: 1998-06-18

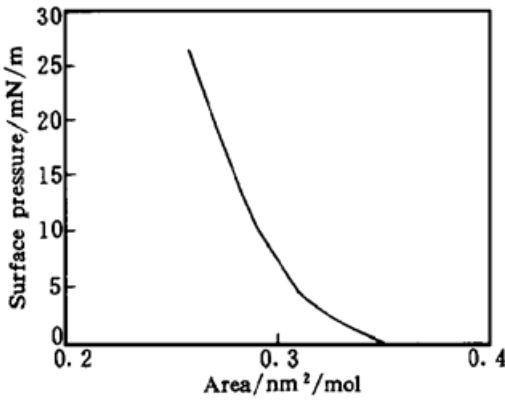


图 1 C₆₀/AA 混合 LB 膜的 π -A 曲线
Fig. 1 The π -A isotherm of the C₆₀/AA mixed monolayer

温线 (π -A) 显示(图 1), 选择制膜的表面压力为 15 mN/m。由图 1 可知, 此时混合分子的平均占有面积为 0.28 nm², 这与 AA 分子的面积 A_{AA} 0.21 nm² 和 C₆₀ 分子的面积 A_{C60} 0.36 nm² 的平均值相符。在保持一定膜压力条件下以 1 mm/min 的淀积速率把这一混合单分子膜转移到表面真空镀银(真空度为 266×10^{-5} Pa, 银膜厚为 50 nm 左右) 尺寸为 30 mm \times 20 mm \times 2 mm 的基板上。记录到的 LB 转移比为 0.7。

1.2 电光调制 ATR 谱

ATR 光谱是入射光全反射时的迅衰波与银膜表面等离子激元共振耦合时产生的反射光的衰减谱。通过对衰减谱的实验测量及与理论公式的拟合推算出表面膜的

介电系数 ϵ 和膜厚 d 等光学参数^[7,8]。由于 ATR 谱对表面膜的光学性质非常灵敏, 故通过电场调制 ATR 的技术还可以测量表面膜的非线性光学性质^[9]。当在表面薄膜上施加一强电场 E 时, 薄膜的介电系数发生的变化为 $\Delta\epsilon$, 电光 Pockels 效应的数学表示为

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon' + i\Delta\epsilon'' = \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E \tag{1}$$

其实质是一个场分量频率为零的二阶非线性光学效应。式中 ϵ' , ϵ'' 分别为薄膜介电系数的实部和虚部, $\chi^{(2)}$ 为薄膜的二阶非线性极化率。故只要测量薄膜在强电场作用下 ATR 谱的变化, 即电光 ATR 微分谱, 就能由 (1) 式得到薄膜的 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ 的值。

实验装置如图 2 所示。衰减全反射谱的测量采用角度扫描 Kretschmann 结构。表面镀银并拉制了 C₆₀/AA 混合 LB 单分子膜的玻璃基板背面通过折射率匹配液与棱镜底面光学粘结。以镀银基板和一平整光滑的 ITO 导电玻璃为电极, 二电极间用 8 μ m 厚的绝缘薄膜隔开, 并在中部留有空隙以保证银膜表面等离子激元的激发及避免损坏 LB 薄膜。通过外加峰-峰值为 30~ 60 V, 频率为 4 kHz 的交流电压, 在 LB 膜中产生 $10^6 \sim 10^7$ V/m 的强电场。入射光为 P 偏振的 He-Ne 激光。样品和探测反射光的接收器置于 $\theta \sim 2\theta$ 转盘上同步转动, 于是电光微分反射率的角度关系 $\Delta R(\theta)$ 就可用锁相放大器测量。

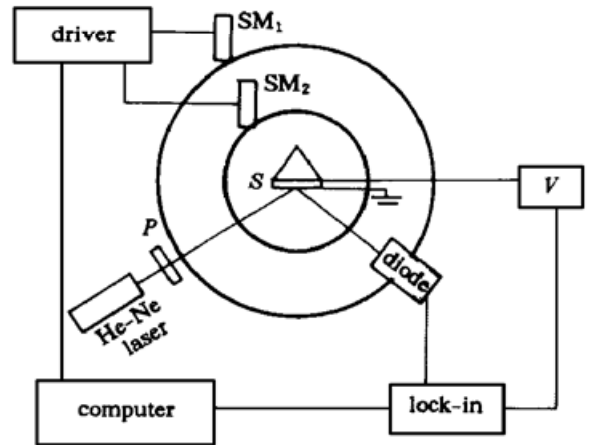


图 2 电光调制 ATR 光谱技术的实验装置
S: 样品; SM: 步进马达; P: 偏振器

Fig. 2 The experimental setup of electrooptically modulated ATR spectroscopy

S: sample; SM: stepping motor; P: polarizer

2 实验结果

利用角度扫描的方法测得了棱镜/银膜/空气二界面系统的 ATR 谱和棱镜/银膜/LB 膜/空气三界面系统的 ATR 谱(图 3(a))。通过拟合分别获得了银膜和 LB 膜的介电系数和膜厚。表 1 列出了拟合的结果。拟合过程中, 由于采用了扩大拟合角度范围的方法^[10], 较好地解决了“多极值”问题。

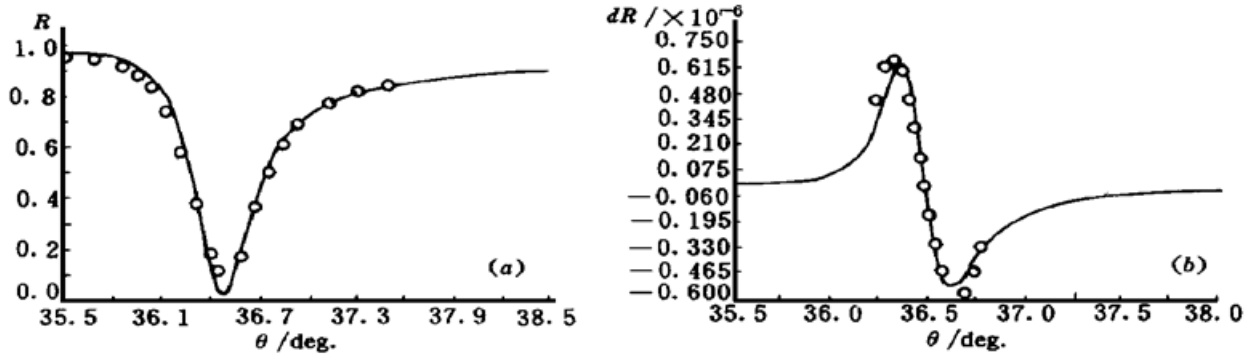


图 3 C₆₀/AA 单分子膜在 633 nm 处的角度扫描 ATR 谱 (a) 和角度扫描电光调制 ATR 谱 (b)
 Fig. 3 The ATR spectra (a) and the electrooptically modulated ATR spectra (b) of the C₆₀/AA LB monolayer at 633 nm by angle scanning

表 1 膜厚、相对介电常数及二阶非线性极化率

Table 1 Thickness, relative dielectric constants and second order susceptibility

	d / nm	ϵ'	ϵ''	$\Delta\epsilon' / \times 10^{-6}$	$\Delta\epsilon'' / \times 10^{-6}$	$\chi^{(2)} / \times 10^{-12} \text{ m/V}$
Ag film	45.2	- 16.2	0.81			
C ₆₀ /AA	2.0	4.1	0.08	7.9	0.5	0.3 + i0.02

图 3 (b) 是入射光为 P 偏振的 633 nm He-Ne 光, 外加电压为 60 V 时的 C₆₀/AA 混合 LB 膜单分子膜的电光微分反射率的角度关系 $\Delta R(\theta)$ 。若单分子膜视为各向同性, 并认为由于外加电场垂直膜平面, 故电场感应的介电系数变化 $\Delta\epsilon$ 只有在该方向有非零分量, ΔR 和 $\Delta\epsilon$ 之间就有:

$$\Delta R = (\partial R / \partial \epsilon'_{\perp}) \Delta \epsilon'_{\perp} + (\partial R / \partial \epsilon''_{\perp}) \Delta \epsilon''_{\perp} \quad (2)$$

式中 $\partial R / \partial \epsilon'_{\perp}$ 和 $\partial R / \partial \epsilon''_{\perp}$ 是入射角、单分子膜和银膜的介电系数和厚度等的函数, 可由菲涅耳公式计算。于是 $\Delta \epsilon'_{\perp}$ 和 $\Delta \epsilon''_{\perp}$ 就可通过 (2) 式与实验测到的 $\Delta R(\theta)$ 拟合获得, 再返回 (1) 式求出 C₆₀/AA 混合 LB 单分子膜的 $\chi^{(2)}$ 。表 1 中的 $\Delta \epsilon'$ 和 $\Delta \epsilon''$ 的值是图 3 (b) 曲线的拟合结果, 并求得 $\chi^{(2)} = 0.3 \times 10^{-12} \text{ V/m}$ 。图 4 是电光微分反射率的幅值(图 3 (b) 中 $R(\theta)$ 的二极值之差)与外加电压的线性关系, 证明了 C₆₀/AA 混合 LB 单分子膜的电光响应的确是 Pockels 效应。

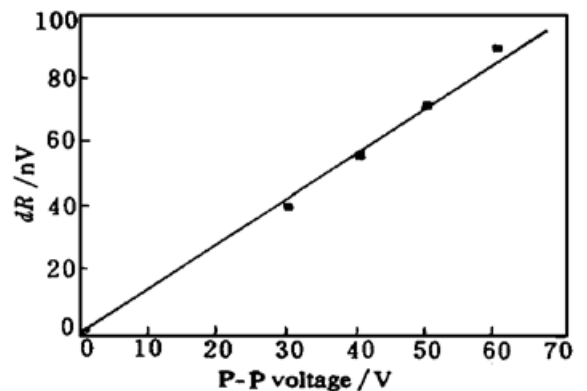


图 4 C₆₀/AA 单分子膜的线性电光响应
 Fig. 4 The maximum of differential ATR spectra from the C₆₀/AA monolayer against the peak-to-peak modulating voltage

由 C₆₀/AA 混合 LB 单分子膜的二阶非线性极化率的实部, 并考虑到混合膜中 C₆₀ 的稀释因子 $(A_{C_{60}} + A_{AA}) / A_{C_{60}} = 57/36$, 计算得纯 C₆₀ 膜的 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = 0.5 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ ($1.3 \times 10^{-9} \text{ esu}$)。这一数值与已报道的用光学二次谐波产生测量的真空蒸发技术

制备的 C₆₀ 薄膜的 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 2.1 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 在数量级上一致, 但小了近一倍。考虑到固态 C₆₀ 蒸发膜要比紧缩液态区淀积的 LB 膜更加密集, 这样的差别还是合理的。

根据 C₆₀/AA 混合单分子膜的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)} = 0.3 \times 10^{-12} \text{ m/V}$, 从文献[11]给出的公式(SI 制)估算了 C₆₀分子的超极化率 β

$$\chi^{(2)} = \sigma\beta\cos^3\psi/\epsilon_0 d \quad (3)$$

式中 $\sigma = 1.25 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$, 为 C₆₀分子的面密度, 它是从 π -A 等温线并考虑混合分子密度比以及 LB 膜转移比后得到的。 d 为单分子膜的厚度, ϵ_0 为真空电容率, ψ 为分子极化轴与膜平面法线的夹角(假设为 0°)。于是得到 $\beta = 4.1 \times 10^{-51} \text{ cm}^3/\text{V}^2$ ($1.1 \times 10^{-30} \text{ esu}$)。

在相同条件下, 我们仔细地测量了纯花生酸 LB 膜的电光微分 ATR 谱。即使在最高灵敏度处也没有观察到它的电光响应。证明 C₆₀/AA 混合 LB 膜的电光 Pockels 效应是起源于 C₆₀ 分子的二阶非线性。

参 考 文 献

- 1 Z. H. Kafafi, J. R. Lindie, R. G. S. Pong *et al.*. Off-resonant nonlinear optical properties of C₆₀ studied by degenerate four-wave mixing. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **188**(5, 6): 492~ 496
- 2 H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Maruyama *et al.*. Optical second- and third-harmonic generation in C₆₀ film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(84): L1397~ L1398
- 3 Y. Liu, H. Jiang, W. Wang *et al.*. Second-harmonic signal through the orientational phase transition in fullerene films. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(7): 4940~ 4942
- 4 X. K. Wang, T. G. Zhang, W. P. Li *et al.*. Large second-harmonic response of C₆₀ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(7): 810~ 812
- 5 B. Koopmans, A. Anema, H. T. Jonkman *et al.*. Resonant-optical-second-harmonic generation from thin C₆₀ films. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(4): 2759~ 2764
- 6 S. Qin, W. M. You, Z. B. Su. Second-harmonic generation from the quadrupole response in C₆₀ films. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(23): 17562~ 17568
- 7 S. C. Kitson, J. R. Sambles. Critical edge studies of highly absorbing anisotropic films. *Thin Solid Films*, 1993, **229**: 128~ 132
- 8 F. Yang, J. R. Sambles, G. W. Bradberry. Determination of the optical constants and thickness of a highly absorbing film using the attenuated total reflection technique. *J. Mod. Opt.*, 1991, **38**(8): 1441~ 1450
- 9 G. H. Cross, I. R. Girling, I. R. Peterson *et al.*. Linear Pockels response of a monolayer Langmuir-Blodgett film. *Electron. Lett.*, 1986, **22**(21): 1111~ 1113
- 10 S. Cowen, J. R. Sambles. Resolving the apparent ambiguity in determining the relative permittivity and thickness of a metal film using optical excitation of surface plasmon-polaritons. *Opt. Comm.*, 1990, **79**(6): 427~ 430
- 11 Th. Rashing, G. Berkovic, Y. R. Shen *et al.*. A novel method for measurements of second-order nonlinearities of organic molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**(1): 1~ 5

Electrooptic Pockels Effect of a C₆₀ LB Monolayer

Wang Gongming Wen Jun

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The second order nonlinearity of C₆₀ was deduced from the Pockels response of a mixed C₆₀/AA LB monolayer by using electrooptically modulated attenuated total reflection spectroscopy. The obtained considerable second order susceptibility of C₆₀ $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = 0.5 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ (i. e. $1.3 \times 10^{-9} \text{ esu}$), in agreement with that obtained from the SHG measurement. And, the superpolarizability of C₆₀, $\beta = 1.1 \times 10^{-30} \text{ esu}$, was calculated using a monolayer model.

Key words Pockels effect, LB monolayer, Electrooptic modulated ATR