

文章编号: 0258-7025(2001)05-0443-04

半花菁 LB 多层膜二次谐波产生的 温度特性研究*

王文军^{1,2} 陆兴泽¹ 徐建华¹ 姜永强¹ 刘 秀¹ 王恭明¹ 王文澄¹ 李富铭¹

(¹ 复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室 上海 200433, ² 聊城师范学院物理系 聊城 252059)

提要 利用吸收谱和二次谐波产生(SHG)技术研究了温度对半花菁 Langmuir-Blodgett(LB)多层膜的膜结构和非线性光学特性的影响。LB膜的二次谐波强度起初随温度的增加而增加,最大值约在45℃左右,然后随温度的增加而减小。在半花菁与花生酸或花生酸镉交替的LB多层膜中,由于花生酸的融化,导致膜结构的变化,使得二次谐波强度随温度的变化有一个突变点。线性吸收谱表明半花菁分子在LB多层膜中形成了H-聚集体,并且通过加热可以使聚集体分解。

关键词 Langmuir-Blodgett 多层膜 聚集体 二次谐波产生

中图分类号 文献标识码 A

Investigation on Temperature Properties of Second-harmonic Generation in Hemicyanine Langmuir-Blodgett Multilayer Films

WANG Wen-jun^{1,2} LU Xing-ze¹ XU Jian-hua¹ JIANG Yong-qiang¹

LIU Xiu¹ WANG Gong-ming¹ WANG Wen-cheng¹ LI Fu-ming¹

(¹ State Key Joint Lab. for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

² Department of Physics, Liaocheng Teacher's University, Liaocheng 252059)

Abstract Molecular structure and optical nonlinearity in interleaving hemicyanine/arachidic acid or cadmium arachidate multilayers, and Z-type pure hemicyanine multilayers were investigated as a function of the temperature by means of second harmonic generation(SHG) and linear absorption. The SHG intensity shows a maximum at about 45℃ in the multilayers. An inflection was observed in the temperature dependence of SHG intensity in the interleaving hemicyanine/arachidic acid and hemicyanine/cadmium arachidate multilayers, and was attributed to melting of arachidic acid or cadmium arachidate. The absorption spectra show that the molecules in the multilayers formed H-aggregates which could be dissociated by heating.

Key words Langmuir-Blodgett multilayer films, aggregates, second harmonic generation

1 引 言

近年来,用二次谐波产生(SHG)的方法对有机分子的 Langmuir-Blodgett(LB)膜的非线性光学特性做了大量的研究,尤其是由于半花菁分子的发色团具有简单的准一维的结构,它不仅具有较大的二阶非线性超分子极化率 β ($10^{-28} \sim 10^{-27}$ esu),而且可

以形成稳定的 LB 多层膜结构,在非线性和光波导、光开关等光学器件领域有着广泛的应用前景,因而,近年来二嗜性半花菁分子引起了人们的极大兴趣^[1~5]。LB膜技术可以用来制备具有非中心对称的、厚度完全可控的超薄膜,以实现有机分子宏观上的二阶非线性响应。加热、光照、加直流电场以及另外的物理或化学的过程都将引起分子的发色团取向的改变,从而影响整个 LB 膜体系的性质。

Kajikawa 等对半花菁 LB 单层膜中分子的取向进行了研究^[6],但是,具有潜在应用价值的主要是 LB 多层膜。本文采用吸收谱和二次谐波产生技术

* 国家自然科学基金重点基金(19834030)和上海应用物理中心资助项目。

收稿日期 2000-03-13;收到修改稿日期 2000-04-10

研究了温度对半花菁不同膜型的 LB 多层膜的膜结构和非线性光学特性的影响。

2 实验

制备 LB 膜所用非线性光学活性材料为半花菁 E-N-二十二烷基-4-[2-(4-二乙氨基)苯乙烯基] 氫溴酸吡啶噻 (hemicyanine dye, 简称为 HD), 其化学结构如图 1 所示。垫衬材料为花生酸 (arachidic acid, 简称为 AA) 或花生酸铬 (cadmium arachidate, 简称为 CA)。LB 膜的制备是在芬兰制造的 KSV5000 双槽系统上完成的。亚相为 20℃ 的二次去离子水, pH 值保持在 5.8~6.2。以氯仿为溶剂, 将半花菁和花生酸各配制成浓度为 10^{-3} mol/L 的溶液并铺展到制膜系统的两个槽的水面上, 需要时加入浓度为 3×10^{-4} mol/L 的适量的 CdCl_2 , 以形成 CA。压膜速度为 $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在 $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 恒定表面压下, 将 Y 型交替多层膜淀积到具有亲水表面的尺寸为 $30 \text{ mm} \times 18 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的石英基板上。半花菁分子在基板上提时淀积, 拉膜速度为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 花生酸或花生酸铬分子在基板下压时淀积, 拉膜速度为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此条件下制备了双层数均为 50 的 Y 型 HD/AA, HD/CA 交替多层膜, 即样品 A, B 各两块。另外, 在相同条件下制备了 50 层纯 HD 的 Z 型多层膜两块, 即样品 C。整个淀积过程中的转移比始终保持在 1 ± 0.05 的范围内。样品制成后擦去一面, 只保留另一面的 LB 膜以供测量。

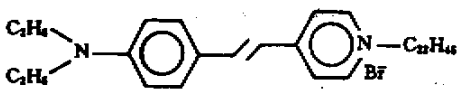


图 1 半花菁分子的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of hemicyanine molecule

测量二次谐波产生的实验装置如图 2 所示。一台锁模 Nd:YAG 激光器产生的基频光脉冲宽度为 35 ps, 重复率为 10 Hz, 脉冲能量为 1.5 mJ, 波长为 $1.064 \mu\text{m}$, 通过透红外滤光片以 45° 角照射到样品的表面上。反射光通过一块隔红玻璃 F_2 及透 532 nm 的干涉滤光片, 二次谐波信号用光电倍增管探测后通过 Boxcar 平均积分器输入到计算机进行处理。样品的温度由一个温度控制器来控制, 其控制

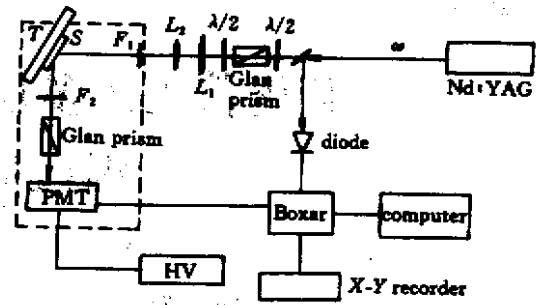


图 2 测量二次谐波信号的实验装置图

Fig. 2 Optical geometry used for SHG measurement

精度在 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 的范围内。

紫外可见吸收谱是在一台日本生产的 U-3000 型光谱仪上获得的。在所有的测量中, 入射光沿样品法线方向入射, 并用一块空基板作参考。样品在不同温度的吸收谱是样品加热到某确定的温度, 并保持 10 min, 然后冷却到室温进行测量。

3 结果和讨论

3.1 样品的线性吸收谱

测量了半花菁 LB 膜样品 A, B 和 C 加热前样品的紫外可见吸收谱, 如图 3(b)(c)和(d)的实线所示。为了便于比较, 配制了 10^{-5} mol/L 低浓度的 HD 溶液, 并认为 HD 分子在溶液中是以单体的形式存在, 其吸收谱如图 3(a)所示。由图可以看出, 样品 A, B 和 C 在加热前的吸收谱(实线)较 HD 溶液有较大的蓝移, 说明半花菁分子在 HD/AA, HD/CA 交替 Y 型和纯 HD Z 型的 LB 多层膜中均形成了 H-聚集体。由于 LB 多层膜中单体和聚集体并存, 使得样品的吸收谱较溶液的吸收谱变宽。

根据 Kajikawa 等的研究^[6], 加热可以使 LB 膜中的聚集体离解并使 SHG 信号增强^[7,8]。分别将样品 A, B 和 C 中的一块加热至 60°C , 并保持 10 min, 然后冷却到室温, 测得吸收谱与加热前几乎没有变化。这说明 LB 多层膜加热到 60°C 以下时, 离解了的聚集体可以重新形成聚集。又将加热过的样品 A, B 和 C 重新加热到 90°C , 并保持 10 min, 然后冷却到室温, 测得的吸收谱如图 3(b)(c)和(d)中的虚线所示。加热后的吸收谱(虚线)相对加热前(实线)发生了红移, 这说明加热可以使聚集体离解, 并且加热到 90°C 后聚集不能完全恢复。这是由于分子的取向发生了改变或由于花生酸的一级相变所致。

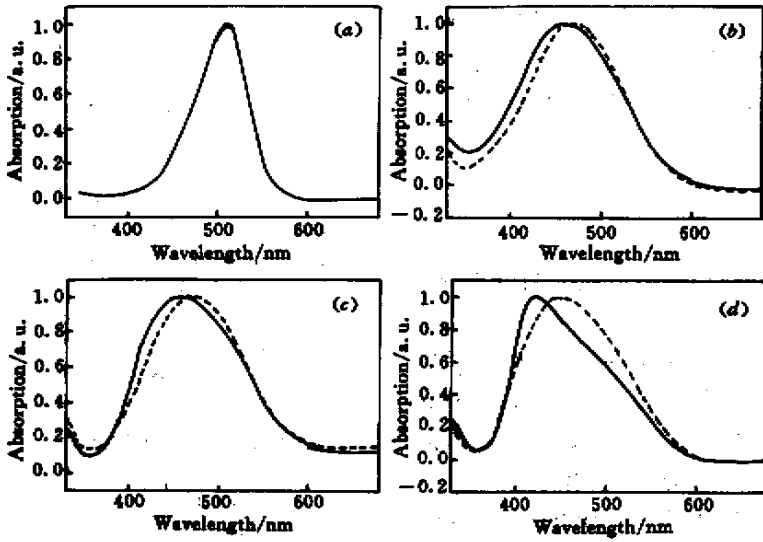


图3 半花菁溶液和 LB 多层膜在不同温度时的吸收谱

Fig.3 Absorption spectra of (a) hemicyanine solution at room temperature ;(b) sample A ;(c) sample B ;(d) sample C at 20°C (solid curve) and at 90°C (dashed curve)

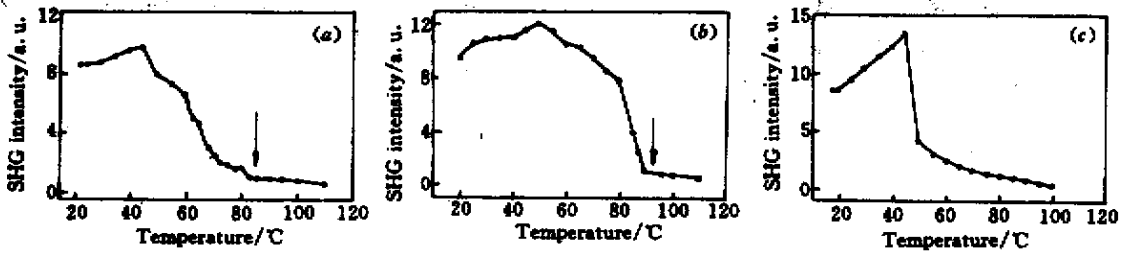


图4 温度对 LB 多层膜的二次谐波产生信号强度的影响

Fig.4 Temperature dependence of SHG intensity of (a) sample A ;(b) sample B ;(c) sample C

3.2 二次谐波强度随温度的变化

样品 A ,B 和 C 二次谐波产生的信号强度随温度的变化如图 4 (a) (b) 和 (c) 所示,由图可以看到,在开始时,SHG 信号随温度的增加而增加,最大值约在 45°C 的地方。这是由于热效应使得 LB 膜中聚集体发生了离解,聚集体的离解使得其吸收谱红移,对应样品 A ,B 和 C 的吸收峰分别从 460 nm ,455 nm ,421 nm 移到 470 nm ,467 nm ,451 nm。导致对 SHG (532 nm) 信号的共振增强。从图 3 和图 4 中可以看出,样品 C 吸收谱发生的红移最大,其 SHG 信号增加得也最显著。SHG 信号最大值的温度比以前所观察到的 LB 单层膜要低^[6],这是由于层间分子的相互作用使得分子在膜中的有序性变差所致^[9]。所有的样品在 45°C 以上,随着温度的增加而减小,这同样是由于分子的热致无序、半花菁分子的质子化和异构化等所致^[6]。

由图 4 还可看到,样品 A 和 B 在 45°C 以上 SHG 信号随温度变化比样品 C 的变化要慢,这是由于 AA 或 CA 的隔离作用,屏蔽了相邻两层 HD 分子间的相互作用,使得分子的有序性较好,同时也说明 Z 型 LB 多层结构不够稳定。而样品 A 和 B 相比,样品 B 的 SHG 信号随温度变化比样品 A 的变化要慢,这说明 HD/CA 交替 LB 多层膜的热稳定性较好。同时,在样品 A 和 B 的 SHG 信号随温度变化的曲线上,在 90°C 附近有一个突变点,而样品 C 没有这样的突变。这是由于花生酸或花生酸铬的一级相变引起的 LB 多层膜层状结构的损坏所致,这与前面的吸收谱所得的结果及以前有关单层膜的报告相一致^[6]。

我们也观察了 SHG 的恢复实验,当 LB 膜加热到 60°C,然后冷却到室温,信号并没有恢复,而在 15 个小时后信号几乎可以完全恢复。这也说明了加热

到 60℃时 LB 膜的结构并没有破坏。当 LB 加热到 90℃,两天以后信号也没恢复,说明 LB 的结构由于花生酸或花生酸铬的一级相变,导致 LB 膜的层状结构遭到破坏。

4 结 论

半花菁分子在 LB 多层膜中形成了 H-聚集体,并且加热可以使聚集体离解。在 45℃以下,二次谐波产生的信号强度随温度的增加而增加,而在 45℃以上信号随温度的增加而减小。在半花菁/花生酸或半花菁/花生酸铬交替的 LB 多层膜中,由于花生酸或花生酸铬的一级相变,SHG 信号随温度变化的曲线,在 90℃附近有一个突变点。在 60℃以下,加热不会改变 LB 多层膜的结构。半花菁/花生酸或半花菁/花生酸铬交替的 LB 多层膜要比纯的半花菁 Z 型膜的热稳定性好。

参 考 文 献

- 1 G. Marowsky, R. Steinhoff. Hemicyanine monolayer orientation studied by second-harmonic generation. *Opt. Lett.*, 1988, **13** (9):707 ~ 709
- 2 X. Z. Lu, K. Han, S. H. Ma *et al.*. Dipping-induced anisotropy in hemicyanine Langmuir-Blodgett multilayers. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, **29** (6):1576 ~ 1579
- 3 K. Shirota, K. Kajikawa, H. Takezoe *et al.*. Molecular orientation in mixed monolayers of hemicyanine and fatty acid at an air/water interface studied by second harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29** (4):750 ~ 755
- 4 S. H. Ma, X. Z. Lu, J. H. Xu *et al.*. Second-harmonic generation in interleaved hemicyanine/nitrogencrown Langmuir-Blodgett multilayers. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30** (24):2651 ~ 2655
- 5 L. M. Hayden. Local-field effects in Langmuir-Blodgett films of hemicyanine and behenic acid mixtures. *Phys. Rev. B*, 1988, **38** (6):3718 ~ 3721
- 6 K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe *et al.*. Temperature dependence of molecular orientation and hyperpolarizability in hemicyanine LB films studied by second-harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29** (5):913 ~ 917
- 7 J. H. Xu, X. Z. Lu, K. Han *et al.*. Photoinduced molecular reorientation in optical nonlinear Langmuir-Blodgett films. *Langmuir*, 1997, **13** (12):3187 ~ 3190
- 8 J. S. Schildkraut, T. L. Penner, C. S. Willand *et al.*. Absorption and second-harmonic generation of monomer and aggregate hemicyanine dye in Langmuir-Blodgett films. *Opt. Lett.*, 1988, **13** (2):134 ~ 136
- 9 J. H. Xu, W. J. Wang, X. Z. Lu *et al.*. Influence of the interlayer interactions on aggregates in organic molecular films. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1999, **337**:389 ~ 392