

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0073-03

不对称取代萘酞菁化合物的 LB 膜及其二次谐波产生

王文军^{1,2} 张山彪¹ 李淑红^{1,2} 阮树仁¹ 陆兴泽² 王恭明² 王文澄² 陈鹏磊³ 刘深厚³

¹ 聊城师范学院物理系, 聊城 252059
² 复旦大学物理系三束改性国家重点实验室, 上海 200433
³ 中国科学院感光化学所, 北京 100101

摘要 研究了两种不对称取代萘酞菁化合物 LB 膜的制备及其光谱特性, 并采用二次谐波产生技术研究了它们的二阶非线性光学特性。实验结果表明, 不同的取代基对萘酞菁化合物的二阶非线性影响非常大, 三叔丁基氰基萘酞菁的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 为 3.7×10^{-8} esu, 约为三叔丁基萘酞菁的 37 倍。

关键词 不对称取代萘酞菁, Langmuir-Blodgett 多层膜, 二次谐波产生

中图分类号 O437.1 文献标识码 A

Second-Harmonic Generation of Asymmetric Substituted Naphthalocyanines in Langmuir-Blodgett Multilayers

WANG Wen-jun^{1,2} ZHANG Shan-biao¹ LI Shu-hong^{1,2} RUAN Shu-ren¹
LU Xing-ze² WANG Gong-ming² WANG Wen-cheng² CHEN Peng-lei³ LIU Shen-hou³

¹ Department of Physics, Liaocheng Teacher's University, Liaocheng 252059
² State Key Joint Lab. For Materials Modification by Laser, Ion, and Electron beams, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433
³ Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100101

Abstract Deposition of Langmuir-Blodgett, spectra and second order nonlinear optical properties of Asymmetric Substituted naphthalocyanine derivatives were investigated by using linear absorption and second harmonic generation (SHG) technique. The results showed that the substituent had a significant influence on the second order nonlinear optical properties of naphthalocyanine derivatives. The second order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(2)}$ of tri-tert-butyl-cyan naphthalocyanine was about 3.7×10^{-8} esu, which was 37 times more than that of tri-tert-butyl naphthalocyanine.

Key words asymmetric substituted naphthalocyanine, Langmuir-Blodgett multilayers, second harmonic generation

1 引 言

近年来,人们对萘酞菁类化合物的研究兴趣不断增加,这主要是由于萘酞菁类化合物比酞菁类化合物具有更大的共轭体系,共轭 π -电子更为丰富,因此它们在许多方面的性能比相应的酞菁化合物都优越得多。萘酞菁化合物巨大的共轭 π -电子体系容易被极化,有利于产生非线性光学效应。利用 Langmuir-Blodgett(LB)技术能够制备纳米尺度上精确可控的、有序排列的、非中心对称结构的超薄膜,实现大的宏观二阶非线性极化率。

本文报道两种不对称取代萘酞菁化合物(包括对称和不对称萘酞菁)LB 膜的制备;利用二次谐波

产生技术研究不对称萘酞菁化合物 LB 膜二阶非线性光学特性的结果。

2 实 验

实验所用的两种不对称取代萘酞菁化合物是由中科院感光化学所合成的。分别为三叔丁基萘酞菁(简称为 NPC1)、三叔丁基氰基萘酞菁(简称为 NPC2)。NPC1 和 NPC2 分子的中心原子均为 H_2 , 它们有三个取代基 R_2, R_3, R_4 均为叔丁基 t -Bu, 而另外的一个取代基 R_1 是不同的, NPC1 的 R_1 取代基就是一个氢原子, NPC2 的 R_1 是一个强吸电子基

团的氨基。

LB多层膜的制备是在德国 R&K 公司制造的 Langmuir 槽制膜系统上完成的,以氯仿为溶剂将萘酞菁衍生物配制成浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液铺展到亚相为超纯水的界面上,超纯水的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 恒定表面压下,采用水平附着的方法,将气-液界面的单层膜转移到经疏水处理的、维度为 $11 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 的玻璃基板上,转移比近似为 1。

二次谐波产生的实验装置如文献[1]所示。通过转动半波片可以改变入射光的偏振方向,样品放在一个可以绕其法线旋转的转盘上,以改变基频光入射角。实验中所用基频光是由脉宽 40 ps,重复率 10 Hz,单脉冲能量约 2 mJ,光斑直径约 1 mm,波长 $1.064 \mu\text{m}$ 的锁模 Nd:YAG 激光器提供。

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,并用一块空基板或氯仿溶剂(对溶液而言)作参考。

3 实验结果与讨论

3.1 不对称取代萘酞菁化合物的可见吸收谱

将 NPC1 和 NPC2 溶解在氯仿溶液中,配制成浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 稀溶液,图 1(a)和(b)中虚线 d 分别为 NPC1 和 NPC2 溶液的可见吸收谱。NPC1 有两个吸收峰,位置分别在 780 nm 和 707 nm,其中 780 nm 为萘酞菁分子单体的吸收峰,而 707 nm 为聚集体的吸收峰,对应分子面-面聚集,为 H-型聚集体。NPC2 在 780 nm 处有一个很强的吸收峰,对应其单体的吸收峰。而在 700 nm~750 nm 波段范围内有一个较大的肩膀,为单体与聚集体吸收的包络线。从图中可以看出,单体的吸收峰远强于聚集体的吸收峰,说明萘酞菁分子在稀溶液中主要是以单体的形式存在,且氨基对吸收峰的位置影响很小。

图 1(a)和(b)中的实线分别为 NPC1 和 NPC2 分子 LB 膜不同层数的可见吸收谱,层数分别为 10 层、20 层和 30 层。它们均有两个吸收峰,位置分别在 707 nm 和 780 nm 附近。分别对应萘酞菁分子聚集体和单体的吸收,此时聚集体的吸收远强于单体的吸收,说明 NPC1 在 LB 膜中主要是以聚集体的形式存在。从图中还可以看到,三条曲线的吸光度与层数基本上是成正比的,说明两种萘酞菁化合

物均能制备成很好的 LB 多层膜。

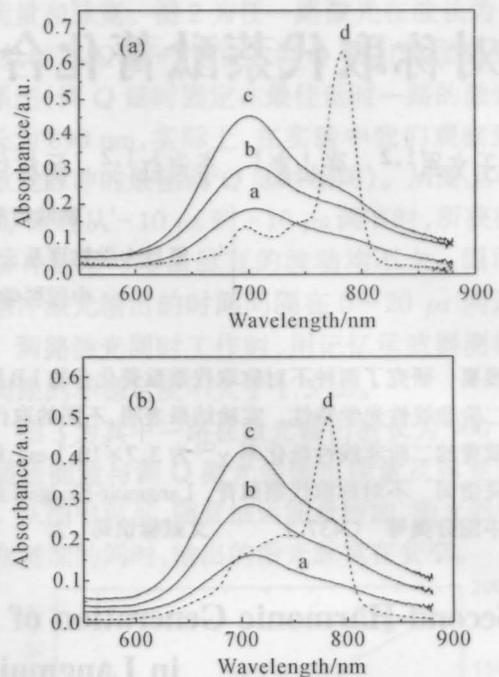


图 1 NPC1 和 NPC2 溶液及 LB 膜的可见吸收谱

Fig. 1 Visible absorption spectra of NPC1 and NPC2 in solution and LB films

3.2 不对称取代萘酞菁化合物的二次谐波产生

不对称萘酞菁化合物为三叔丁基萘酞菁(NPC1)和三叔丁基氨基萘酞菁(NPC2)。实验测得 NPC1 二次谐波产生(SHG)的信号非常弱,层数较小时几乎观察不到 SHG 信号产生,以至于 40 层的 NPC1 分子的 LB 膜也无法测量到二次谐波 I_{pp} (P_{in}/P_{out}) 信号随入射角的变化关系。图 2 为 NPC2 分子 53 层 LB 膜的二次谐波强度 I_{pp} 随入射角的变化关系。从图中可以看出,SHG 信号的最大值在入射角

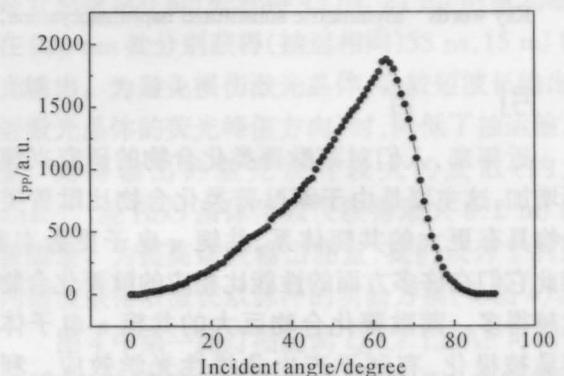


图 2 53 层 NPC2 的 LB 膜 SHG 强度随入射角的变化关系

Fig. 2 Dependence of the SHG intensity from 53 layers LB film on the incident angle of the fundamental beam for NPC2

约为 60° 的地方产生。在后面的测量中, 将保持 60° 入射角不变, 以得到较大的信噪比。

将测得的 SHG 信号与 Z 切的石英晶体进行比较, 利用式(1)可计算出萘酞菁分子 LB 膜宏观的二阶非线性极化率, 也可导出对应的分子超极化率为^[2]

$$\beta = \frac{\chi^{(2)} l}{f_{\omega, 2\omega} (f_{\omega})^2 \sigma} \quad (1)$$

其中 $f_{\omega, 2\omega} = [(n_{\omega, 2\omega})^2 + 2]/3$ 为局域场因子, σ 为单层膜分子的面密度, l 为分子单层膜的厚度。石英的一些参数取自文献[3], 由于萘酞菁与酞菁结构上非常相似, 其折射率取自文献[4, 5]的酞菁的值, 相应

表 1 不对称萘酞菁化合物的二阶非线性极化率和超分子极化率

Table 1 Second-order nonlinear polarizability and hyperpolarizability of asymmetric naphthalocyanines

sample	thickness L/nm	l/nm	n_{ω}	$n_{2\omega}$	ω/cm^2	$\chi^{(2)}/\text{esu}$	β/esu
Quartz	20.65×10^3		1.51	1.52		0.96×10^{-9}	
NPC1	68.0	1.7	1.9	1.50	9.52×10^{13}	8.0×10^{-10}	1.9×10^{-31}
NPC2	90.1	1.7	1.9	1.50	1.17×10^{14}	3.7×10^{-8}	7.2×10^{-30}

Liu 等^[6]对具有相似结构的三叔丁基硝基酞菁的 LB 膜进行了二阶非线性光学效应的测量得出它的超分子极化率为 $\beta = (2 \sim 3) \times 10^{-8}$ esu。我们所选用的两种化合物, 一种 (NPC1) 比它小, 一种 (NPC2) 比它大。这是因为尽管萘酞菁有较大的共轭 π -电子体系, 但由于第四个取代基没有硝基那样的强吸电子基团, 因而其单分子的偶极矩较小, NPC1 的超分子极化率也就较小; NPC2 不仅具有萘酞菁的较大的共轭 π -电子体系, 而且具有一个强吸引电子的氰基取代基, 因而分子的偶极矩较大, 其二阶非线性光学效应也就大。

4 小 结

两种萘酞菁化合物均能制成较好的 LB 多层膜, 它们在溶液中主要以单体形式存在, 而在 LB 膜中主要以聚集体的形式存在。尽管这两种萘酞菁化合物均能产生二次谐波信号, 但由于它们的结构不同, 其二阶非线性极化率系数的大小相差较大, 三叔丁基氰基萘酞菁的二阶非线性极化率系数 $\chi^{(2)}$ 为 3.7×10^{-8} esu (或超极化率 β 为 7.2×10^{-30} esu), 约为三叔丁基萘酞菁的 37 倍。这主要是由于氰基具有很强吸电子的能力, 使 NPC2 分子内形成了较大的偶极矩, LB 膜

的实验数据及结果列于表 1。由表中可看出, NPC2 二阶非线性光学极化率远大于 NPC1, NPC2 的超分子极化率约为 NPC1 的 37 倍。这是由于它们的二阶非线性起源于不对称萘酞菁 LB 膜中宏观偶极矩的形成, NPC1 只有三个叔丁基, 破坏了分子原来的对称性, 形成不对称结构, 使分子内部形成了一个偶极矩, 再利用 LB 膜技术, 使之形成宏观上的偶极矩的叠加, 从而产生宏观的二阶非线性光学特性。NPC2 有一个强吸引电子性质的氰基, 使分子内的偶极矩增大, 因而具有较大的光学二阶非线性极化率。由此可见, 不对称取代基推拉电子的能力直接影响分子的二阶非线性极化率的大小。

使得分子有序排列, 因而 LB 膜宏观的偶极矩也较大, 从而具有较大的二阶非线性极化率。

参 考 文 献

1. 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
2. D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann *et al.*. Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **5**(2):300~308
3. J. Jerphagnon, S. K. Kurtz. Optical nonlinear susceptibilities: accurate relative values for quartz, ammonium dihydrogen phosphate, and potassium dihydrogen phosphate. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(4):1739~1744
4. B. H. Schechtman, W. E. Spicer. Near infrared to vacuum ultraviolet absorptiot spectra and udnerstand optical constants of phthalocyanine and porphyrin films. *J. Mol. Spectrosc.*, 1970, **33**(1):28~48
5. H. Hoshi, T. Yamada, K. Ishikawa *et al.*. Second-harmonic generation in centrosymmetric molecular films: analysis under anisotropic conditions. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(16):12355~12365
6. Y. Liu, Y. Xu, D. Zhu *et al.*. Optical second-harmonic generation fromt he Langmuir-Blodgett films of asymmetrically substituted phthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(18):6957~6960