

文章编号: 0258-7025(2004)03-0289-04

一种新型材料的 LB 膜及非线性光学特性研究

王文军¹, 李淑红^{1,2}, 张山彪¹, 刘云龙¹, 王恭明², 张迎超³, 田 禾³

¹聊城大学物理系, 山东 聊城 252059

(²复旦大学光科学与工程系, 上海 200433; ³华东理工大学精细化工研究所, 上海 200237)

摘要 研究了一种包含西佛氏碱和萘酰亚胺的新型材料的 LB 膜的制备, 并采用 π -A 等温曲线和紫外-可见吸收谱对其 LB 膜的制备特性进行了表征。单分子膜的崩溃压力在 30 mN/m 左右, 对应的单分子的面积约为 1.8 nm²。 π -A 等温线的固相区较为陡峭, 在空气-水界面上, 能形成了较好的单分子膜, 并可以较好的转移到固体基板上, 转移比可保持在 1 ± 0.1 的范围内。采用二次谐波产生的方法研究了 LB 单层膜的二阶非线性光特性。测量了二次谐波强度随基频光入射角的变化关系, 其二次谐波信号的最大值在约 60° 的入射角处。这种化合物具有较大的二阶非线性极化率。它的二阶非线性光特性起源于由苯乙烯形成的共轭 π 电子体系。

关键词 非线性光学; Langmuir-Blodgett 膜; 二次谐波产生; 西佛氏碱和萘酰亚胺

中图分类号 O 484.4⁺1 文献标识码 A

Langmuir-Blodgett Film and Second-Order Nonlinear Optical Properties of a Novel Material

WANG Wen-jun¹, LI Shu-hong^{1,2}, ZHANG Shan-biao¹,

LIU Yun-long¹, WANG Gong-ming², ZHANG Ying-chao³, TIAN He³

¹Department of Physics, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China

²Department of Optics Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

³Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract Langmuir-Blodgett Film of a novel material which contain Schiff-base and naphthalimide has been made and characterized by using the surface pressure-area (π -A) isotherm line and UV-visible absorption spectra. The breakdown pressure of the monolayer was about 30 mN/m. The area occupied by each molecular was about 1.8 nm². The π -A isotherm line shown a steep solid field which demonstrated that this molecules could form a good monolayer on the water surface. The UV-visible absorption spectra shown that the molecule could be deposited onto solid substrate. The transfer ratio was kept in the range 1 ± 0.1 . The second-order nonlinear optical properties have been investigated by using second harmonic generation (SHG) technique in Langmuir-Blodgett monolayer. The dependence of SHG intensity on the incident angle of fundamental is measured beam. A maximum in SHG intensity was obtained at the incident angle of 60°. The second order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(2)}$ is about 1.51×10^{-9} esu. The origin of second harmonic generation is attributed to the conjugation system formed by phenylenevinylene.

Key words nonlinear optics; Langmuir-Blodgett films; second harmonic generation; schiff-base and naphthalimide

1 引言

自 20 世纪 60 年代以来, 人们发现许多有机物

具有比无机物大的二阶分子超极化率 β 。进一步研究表明, 有机化合物还具有许多无机化合物所无法比拟的优点, 例如有机分子易于剪裁和合成, 光电响

收稿日期: 2002-10-29; 收到修改稿日期: 2003-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(69978004 和 60178030)和山东省自然科学基金资助项目。

作者简介: 王文军(1962—), 男, 山东烟台市人, 聊城大学物理系教授, 博士, 现主要从事激光技术、非线性光学及超快过程的研究。E-mail: wjwang@163.com

应速度快等^[1-3]。但是,许多有机化合物在形成晶体后呈现为具有中心对称结构,宏观上无二阶光学非线性。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系数^[4]。

本文主要研究了一种包含西佛氏碱和萘酰亚胺新型材料的 LB 膜的制备,并采用二次谐波产生的方法研究了单层 LB 膜的二阶非线性光学特性。

2 实 验

制备 LB 膜所用非线性光学活性材料是由华东

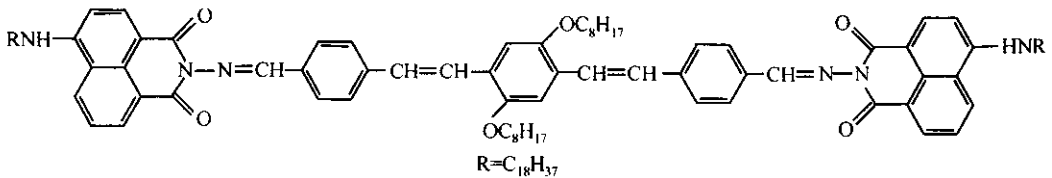


图 1 SBNP 分子的化学结构示意图

Fig. 1 Chemical structure of SBNP molecule

紫外-可见吸收谱在一台日本制造 Shimadzu UV-365 分光光度计上测得,入射光垂直照射到基板表面上,并用一块与样品基板相同的石英基板裸片作为参考基准。

测量二次谐波产生的实验装置如图 2 所示。一台锁模 Nd:YAG 激光器产生的脉冲宽度 35 ps,重复率 10 Hz,脉冲能量 2 mJ,波长 1.064 μm 的基频光通过透红外滤光片照射到样品的表面。透射光通过一块隔红玻璃及透 532 nm 的干涉滤光片,以保证只有二次谐波信号被检测,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。用一块厚度为 2 mm 的 Z-切石英晶体作参考,以消除由于激光波动引起的测量误差。

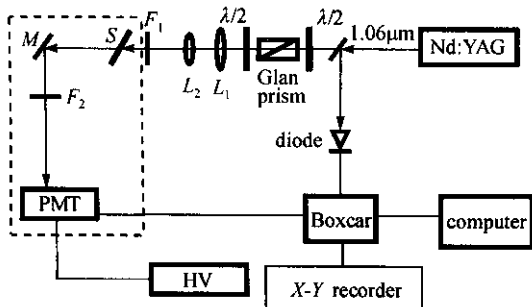


图 2 测量二次谐波产生的实验装置图

Fig. 2 Experimental setup used for SHG measurement

理工大学合成的新型非线性光学材料(简称为 SBNP),其分子结构如图 1 所示。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,以氯仿为溶剂,将 SBNP 分子配制成浓度为 10^{-3} mol/L 的溶液。将配制好的 SBNP 溶液铺展到亚相的表面上,待有机溶剂完全挥发后,即可测得表面压力-面积 (π -A) 等温线。压膜速度为 5 mm/min,在 20 mN/m 恒定表面压下,将亚相表面上的单层膜淀积到具有亲水表面的尺寸为 30 mm \times 18 mm \times 2 mm 的石英基板上。在基板上提时淀积,拉膜速度为 5 mm/min,在此条件下制备了纯的 SBNP 单层 LB 膜一块,即样品 A。整个淀积过程中的转移比保持在 1 ± 0.1 的范围内。

3 实验结果与讨论

3.1 表面压力-面积 (π -A) 等温曲线

测得样品 SBNP 的表面压力-面积 (π -A) 等温曲线如图 3 实线所示。图中 AB 部分为气相区,BC 部分为液相区,CD 部分为固相区。可以看到 SBNP 分子在气液界面上有较为明显的固相区。单分子膜的崩溃压力在 30 mN/m 左右,对应的单分子的面积约为 1.8 nm^2 。 π -A 等温线的固相区较为陡峭,表明在空气-水界面上,其分子能形成较好的有序排列结构。

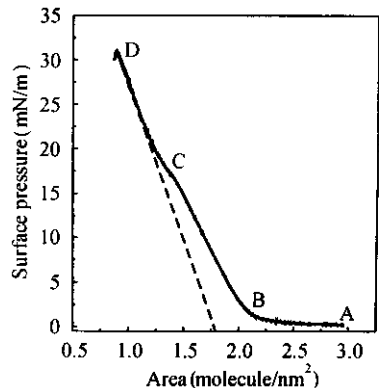


图 3 SBNP 化合物的 π -A 等温曲线

Fig. 3 Surface pressure-area (π -A) isotherm lines of SBNP compound

3.2 紫外-可见吸收谱

测量 SBNP 化合物的溶液及样品 A 的紫外-可见吸收谱如图 4 所示。图中实线为样品 A 的吸收谱,虚线为 SBNP 溶液的吸收谱。均有两个吸收峰,分别位于 347 nm 和 435 nm 处。位于 435 nm 处的

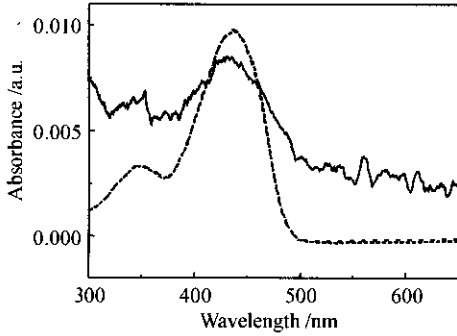


图 4 SBNP 溶液和 LB 膜的紫外-可见吸收谱
Fig. 4 Visible absorption spectra of SBNP in the solution (dash line) and LB films (solid line)

吸收峰对应的是萘酰亚胺的吸收,而位于 347 nm 处的吸收峰对应于由苯乙烯形成的共轭体系的吸收。

3.3 单层 LB 膜的二次谐波产生

采用二次谐波产生的方法研究了样品 A 的二阶非线性光学特性。图 5 是样品 A 二次谐波强度随基频光入射角 (P_{in}/P_{out}) 的变化关系。图 5(a) 是样品 A 基板两面都有膜时测得的关系曲线。可以看到,随基频光入射角的变化观察到 SHG 强度的干涉条纹,这个条纹的产生是由于基板两边 LB 膜产生的二次谐波相干叠加的结果,而不是所谓的 Maker 条纹,因为单层 LB 膜的厚度远远小于它的相干长度。擦去样品 A 一面,只保留其中一面的 LB 膜,测量结果如图 5(b) 所示,图中并没有观察到干涉条纹出现,说明上述的结论是正确的。由图 5 还可以看到,SHG 强度随基频光入射角变化的最大值在 60° 附近,这与以前有关报道结果一致^[5,6]。

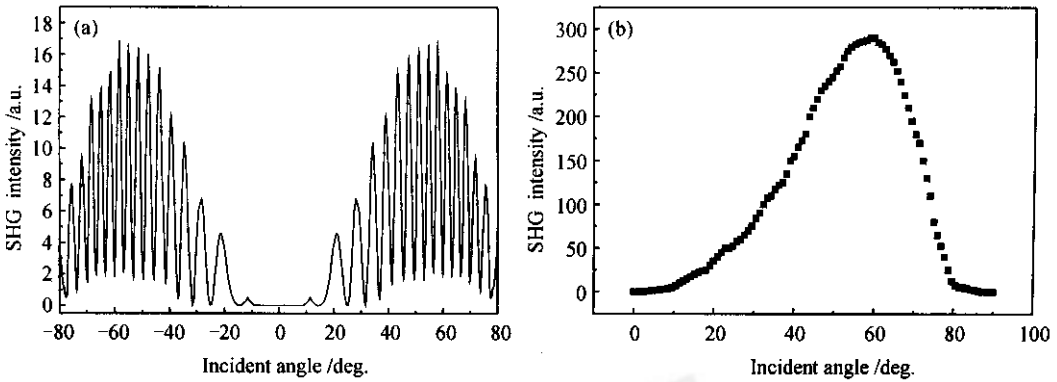


图 5 样品 A 二次谐波强度随基频光入射角的变化关系
(a) 双面有膜;(b) 单面有膜

Fig. 5 Dependence of the SHG intensity from sample A on the incident angle of the fundamental beam
(a) LB film on the substrate double surface; (b) LB film on the substrate single surface

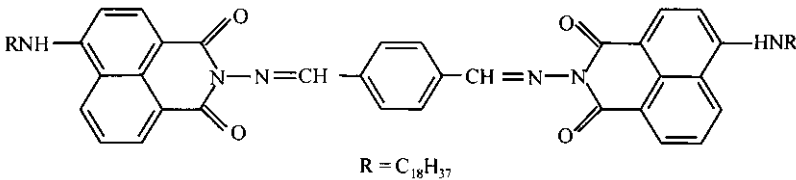


图 6 SBNP1 分子结构示意图

Fig. 6 Chemical structure of SBNP1 molecule

根据文献[7],SBNP 分子 LB 膜的宏观二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 可由下式给出

$$I_{2\omega} = \frac{[\chi^{(2)} I_{\omega}]^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega}^2} \quad (1)$$

万方数据

式中 l 为 LB 膜的厚度, I_{ω} 为入射光强度, n_{ω} 和 $n_{2\omega}$ 是 LB 膜分别对应波长为 1064 nm 和 532 nm 的折射率。将测得的 LB 膜的二次谐波信号与石英晶体比较,就可以得出待测样品二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 。

已知石英晶体的二阶非线性系数为^[8]: $d_{11} = 0.96 \times 10^{-9}$ esu, 其折射率分别为 $n_{\omega} = 1.51, n_{2\omega} = 1.52$ 。由于样品与硝基-5(N-甲基-N-十八烷基)氨基苯甲酸(简称 NMOB)相近^[9], SBNP 的 LB 膜的折射率分别取为 $n_{\omega} = 1.57$ 和 $n_{2\omega} = 1.49$ 。根据文献^[5], 分子的二阶非线性极化率为

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

其中 $f^{\omega, 2\omega} = [(n^{\omega, 2\omega})^2 + 2]/3$ 为局域场因子, σ 为分子的面密度。由(1)和(2)式得到 $\chi^{(2)} = 1.51 \times 10^{-9}$ esu, $\beta = 2.3 \times 10^{-30}$ esu。

我们同样合成了另外一种包含西佛氏碱和萘酰亚胺的化合物(简称为 SBNP1), 其分子结构如图 6 所示。SBNP1 分子同样能够在亚相表面形成稳定的单分子膜, 且也能够较好地转移到固体基板上。

SBNP1 分子的 π -A 等温线如图 7 所示。可以看到 SBNP1 分子在气液界面上也有较为明显的固相区, 当表面压力达到 30 mN/m 以上时, 表面压力随分子面积的变化又趋于慢变化过程, 崩溃压力大于 40 mN/m。这可能是由于分子在压膜开始时是水平躺在水平面上, 而后随着表面压力增加和单分子面积的减小, 分子开始调整方位, 处于倾斜的站立在亚相表面, 最后才使膜崩溃。制备 LB 膜的表面压力取处于固相区的 20 mN/m。制备了一块 Z-型 10 层的纯 SBNP1 LB 膜, 即样品 B。SBNP1 溶液和样品 B 的紫外可见吸收谱如图 8 所示。由图可见, SBNP1 只有一个位于 450 nm(溶液)或 435 nm(LB 膜)的由萘酰亚胺吸收引起的吸收峰。LB 膜的吸收峰相对于溶液发生了红移, 这是由于层间分子的相互作用所致。

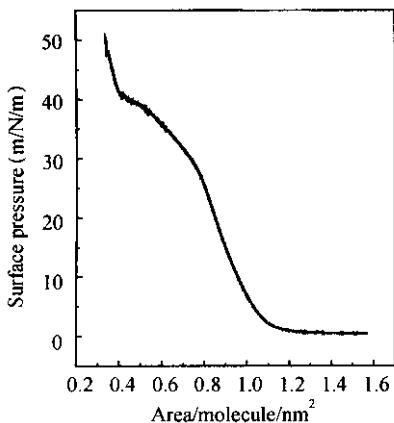


图 7 SBNP1 化合物的 π -A 等温曲线

Fig. 7 Surface pressure-area (π -A) isotherm lines

of SBNP1 compound
万方数据

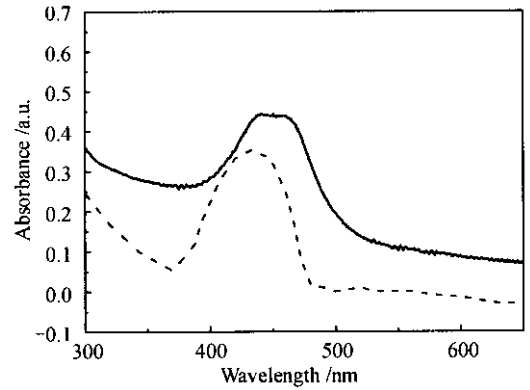


图 8 SBNP1 溶液和 LB 膜的紫外-可见吸收谱

Fig. 8 Visible absorption spectra of SBNP1 in the solution (dash line) and LB films (solid line)

比较 SBNP 和 SBNP1 分子的化学结构, 两种化合物都包含西佛氏碱和萘酰亚胺部分, 所不同的是, SBNP 分子还具有一个由苯乙烯形成的 π -电子共轭体系。但我们测量了单层, 5 层和 10 层的 SBNP1 分子 LB 膜, 都没有观测到二次谐波产生信号, 而 SBNP 分子的单层 LB 膜就具有较强的二次谐波产生信号, 说明 SBNP 分子的二阶非线性特性是起源于分子中的 π -电子共轭体系。

参 考 文 献

- 1 T.-H. Tran-Thi, T. Fournier, A. Yu Sharonov *et al.*. Photophysical, photoelectrical and non-linear optical properties of porphyrin-phthalocyanine assemblies in Langmuir-Blodgett films [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **273**(1):8~13
- 2 O. A. Aktsipetrov, E. D. Misshina, T. V. Murzina *et al.*. The photoinduced anisotropy of second harmonic generation in monolayered Langmuir-Blodgett films [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **256**(1):176~181
- 3 Geoffrey J. Ashwell. Langmuir-Blodgett films; molecular engineering of non-centrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications [J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**: 1991~2003
- 4 G. Roberts. Langmuir-Blodgett Films [M]. New York: Plenum Press, 1990. 20~45
- 5 Donald Lupo, Werner Prass, Ude Scheunemann. Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **5**(2):300~308
- 6 Yunqi Liu, Yu Xu, Daoben Zhu *et al.*. Optical second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett films of an asymmetrically substituted phthalocyanine [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (18):6957~6960
- 7 G. J. Aswell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin *et al.*. Improved second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett films of hemicyanine dyes [J]. *Nature*, 1992, **357**:393~395
- 8 R. W. Boyd. Nonlinear Optics [M]. New York: Academic Press, Inc., 1992
- 9 Hui Ai, Yubo Fan, Lei Tao *et al.*. The properties of NMOB/cadmium arachidate alternated multilayers [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **350**(1):219~222