

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0334-02

“推-拉”型偶氮分子 LB 膜的二次谐波产生

高学喜, 王文军, 刘云龙, 李淑红

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 采用二次谐波产生的方法研究了一种新型偶氮化合物分子的 Langmuir-Blodgett(LB)膜及非线性光学特性。该化合物在水表面可以形成稳定的单分子膜并且可以较好地转移到固体基板上形成 LB 多层膜。LB 膜具有非常大的二次谐波信号强度,其分子超极化率 β 约为 1.17×10^{-26} esu。

关键词 薄膜; Langmuir-Blodgett(LB)膜; 二次谐波产生; 偶氮化合物

中图分类号 O484.4; O437 **文献标识码** A

Second-Harmonic Generation Properties of Push-Pull Azobenzene in Langmuir-Blodgett Films

GAO Xue-xi, WANG Wen-jun, LIU Yun-long, LI Shu-hong

(School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China)

Abstract The Langmuir-Blodgett (LB) film and the second-order nonlinear optical properties of a new azo compound were investigated by using means of second harmonic generation (SHG). Stable monolayer of 4-(carboxylic)-4-(amidogen)-azobenzene molecular formed on water surface could be transferred to solid substrate and built LB multilayers. The SHG signal intensity was very strong. The hyperpolarizability of the molecule was about 1.17×10^{-26} esu.

Key words thin films; Langmuir-Blodgett (LB) film; second harmonic generation (SHG); azobenzene compound

1 引 言

偶氮化合物具有优良的光电性能,是一类很好的非线性光学生色分子。但是,许多有机化合物在形成晶体后呈现为中心对称结构,宏观上无二阶光学非线性特性。利用 Langmuir-Blodgett(LB)膜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,以实现大的宏观二阶光学非线性极化系数。本文研究了具有“推-拉”电子结构的偶氮分子 LB 膜的光谱及其二次谐波产生特性。

2 实 验

实验所用的具有“推-拉”电子结构的偶氮分子是我校材料学院合成的 4-羧基-4'-氨基偶氮苯(CAA),其分子结构如图 1 所示。

LB 膜的制备是在芬兰制造的 KSV5000 双槽制膜系统上完成的,在 12 mN/m 的恒定表面压下将

CAA 淀积到经亲水性处理的石英基板上。测量二次谐波产生(SHG)的实验装置文献[1]中有详细介绍。

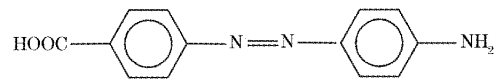


图 1 化合物 CAA 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of compound CAA

3 结果与讨论

图 2 是 CAA 单层 LB 膜二次谐波产生强度随基频光入射角的变化关系。可见单层 LB 膜具有很强的二次谐波产生强度,且该强度随基频光入射角变化的最大值约在 60° 附近。

化合物分子 LB 膜的宏观二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 可由下式给出^[2]

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

式中 l 为 LB 膜的厚度, I_{ω} 为入射基频光的强度, n_{ω}

基金项目: 国家 863 计划(2004AA32G090)和山东省自然科学基金(Y2003A02)资助课题。

作者简介: 高学喜(1971—),女,山东武城县人,聊城大学讲师,主要从事非线性光学的研究。E-mail: xuexigao@eyou.com

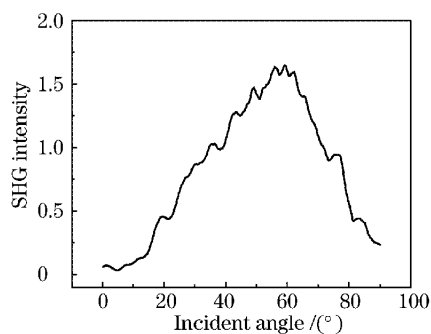


图 2 LB 膜二次谐波产生强度随入射角的变化关系

Fig. 2 Incident angle dependence of SHG intensity

和 $n_{2\omega}$ 分别是 LB 膜对应波长为 1064 nm 和 532 nm 的折射率。将测得的 LB 膜的二次谐波产生信号与 Z 切石英晶体进行比较, 即可得出待测样品二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 。根据 Vogel 方法^[3] 算得样品 LB 膜的折射率分别为 $n_{\omega} = 1.597$, $n_{2\omega} = 1.654$, 计算得 $\chi^{(2)} = 11.6 \times 10^{-8}$ esu。

其超分子极化率可表示为^[4]

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

其中 $f_{\omega, 2\omega} = [(n_{\omega, 2\omega})^2 + 2] / 3$ 称为局域场因子, σ 为分子的面密度。计算得 $\beta = 1.17 \times 10^{-26}$ esu。计算结果表明, CAA 分子具有很大的超分子极化率 β , 与理论计算的偶氮苯系列分子的 β 值相符合。

实验测得二次谐波产生强度的平方根与 LB 膜的层数成较好的线性关系, 说明分子 LB 膜的成膜

过程中, 随着膜层数的增加, 分子能够保持较好的转移比, 膜内分子可以有序排列到 10 层以上。同时也说明 CAA 分子是一种较好的 LB 成膜材料。

4 结 论

采用二次谐波产生的方法研究了一种新型偶氮化合物分子的 LB 膜及非线性光学特性。这种偶氮分子在水表面可以形成稳定的单分子膜, 并且可以较好地转移到固体基板上形成 LB 多层膜。该膜二次谐波产生强度随入射基频光入射角变化的最大值在入射角约为 60° 的地方。二次谐波产生信号的平方根与 LB 膜层数成很好的线性关系, 说明这种化合物具有很好的 LB 成膜性能。

参 考 文 献

- 1 Wang Wenjun, Li Shuhong, Zhang Shanbiao *et al.*. Langmuir-Blodgett film and second-order nonlinear optical properties of a novel material [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3): 289~292
王文军, 李淑红, 张山彪等. 一种新型材料的 LB 膜及非线性光学特性研究 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(3): 289~292
- 2 G. J. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin *et al.*. Improved second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett films of hemicyanine dyes [J]. *Nature*, 1992, **357** (6377): 393~395
- 3 A. I. Vogel. Physical properties and chemical constitution [J]. *J. Chem. Soc.*, 1948, **70**(5): 1833~1854
- 4 D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann *et al.*. Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **5**(2): 300~308