

# 芪盐 L B 单分子层膜的非线性光学性质

刘丽英 肖 宏 郑家骝 王文澄 章志鸣

(复旦大学 物理系, 上海 200433)

许临晓 陶凤岗 胡家聪

(复旦大学 化学系, 上海 200433) (复旦大学 材料系, 上海 200433)

## 提 要

合成了一种能够形成单分子层膜, 又具有很大分子二阶非线性极化率的有机分子材料——芪盐。对芪盐单分子层膜进行了光学二次谐波信号的测量, 得到其分子二阶非线性极化率  $= 1.2 \times 10^{-27}$  esu。但它很难构成稳定的多层膜结构。本文首次报道芪盐/花生酸混合 Langmuir-Blodgett (简称 L-B) 膜的制备及其非线性光学性能研究, 混合膜就一般分子材料不能既具有较大的二阶非线性极化率, 又能形成稳定的多层膜结构这一难题的可行性进行了探索。实验证明, 混合膜是制备高倍频系数的稳定多层膜的可行措施之一。

关键词: 光学二次谐波, L-B膜, 多层膜。

## 一、引 言

非线性光学器件的制备和应用, 需要性能优良的新型非线性光学材料。某些有机分子具有比无机分子大得多的二阶非线性极化率<sup>[1]</sup>。但并不是所有分子都能生长成一定尺寸的晶体; 并且有些分子形成的晶体由于具有中心反映对称性, 使其二阶非线性系数由于相互抵消而为零。L-B 技术为获得有机倍频材料提供了新途径。利用 L-B 技术制得的单分子层膜中, 有机分子的排列是规则有序, 具有方向性的, 因而它没有中心反映对称性。在外场作用下, 就会产生二阶非线性极化, 从而产生二阶非线性光学效应。

通过对有机分子形成的单分子落膜光学二次谐波信号的测量, 可以得到这种其二阶非线性极化率。本文报道了有机分子材料芪盐单分子层膜的制备和二次谐波信号的测量, 给出了芪盐分子二阶非线性极化率。

由于芪盐不易形成质量良好的稳定多层膜结构。Girling 等人<sup>[2]</sup>曾报道了半花菁染料和花生酸混合后形成的单分子层膜结构。本文将芪盐和花生酸按不同摩尔比相混合, 在合适的条件下制备了单层膜和多层膜系列, 对其成膜性能和光学二次谐波信号进行了测量。

## 二、芪盐分子二阶非线性极化率 $\beta$ 的测量

Lupo 等人<sup>[3]</sup>于 1988 年报道了一种具有很大的分子二阶非线性极化率的分子材料, 其分子结构如图 1 所示。作者也合成了这种分子材料, 并称之为芪盐。

### 1. L-B 膜的制备

将苝盐溶于氯仿中, 浓度在  $5 \times 10^{-4} M \sim 1 \times 10^{-3} M$  范围, 滴加于 (等周长结构) Langmuir 槽的水面上。整个装置是自制并不断完善, 保持表面压力恒定等过程由计算机自动控制。使用的水由去离子水再经二次蒸馏制得。在温度  $20^\circ C$ , 表面压力  $35 \text{ mN/m}$ , 淀积速度  $1 \text{ mm/min}$  条件下, 利用 L-B 技术, 在经过清洁处理的玻璃基板上制备了苝盐单分子层膜, 作为测量该分子  $\beta$  值的样品。

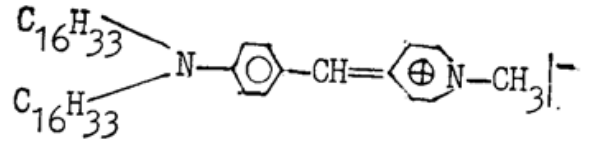


Fig. 1 The chemical structure of the stilbazium salt

### 2. 理论分析

在单分子层膜中, 非线性极化强度  $P_s^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_s^{(2)} : E(\omega) E(\omega)$ ,  $\chi_s^{(2)}$  为单分子层膜的单位面积的二阶非线性极化率。如果不考虑局域场修正, 则  $\chi_s^{(2)}$  不为零的张量元和分子二阶非线性极化率  $\beta$  的关系为<sup>[4]</sup>

$$\chi_{s,zzz}^{(2)} = \sigma \cos^3 \bar{\psi} \cdot \beta, \tag{1}$$

$$\chi_{s,zzz}^{(2)} = \chi_{s,zzz}^{(2)} = \chi_{s,zzz}^{(2)} = \frac{1}{2} \sigma \sin^2 \bar{\psi} \cos \bar{\psi} \cdot \beta, \quad i = x, y \tag{2}$$

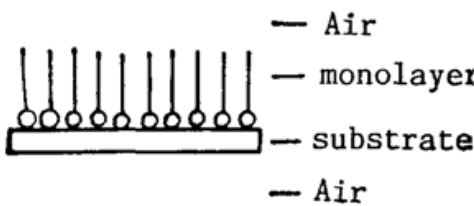


Fig. 2 Structure of monolayer on glass substrate

式中  $\sigma$  为分子面密度,  $\bar{\psi}$  为分子轴向与基板法向  $z$  之间夹角的平均值。如果通过单分子层膜二次谐波信号的测量, 求得  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$  和  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$ , 从这两个公式就能计算得到  $\beta$  和  $\bar{\psi}$  的值。

本文从 Bloembergen 和 Pershan 推导的厚度为  $d$  的非线性平板在透射方向上产生的二次谐波光电场强度<sup>[5]</sup> 出发, 考虑图 2 所示的单分子层膜体系, 将单分子层膜看作满足  $d \ll \lambda$  的非线性平板, 推导出二次谐波信号强度与入射光强及  $\chi_s^{(2)}$  不为零的张量元的关系为

$$I_{2\omega}^{s \rightarrow p} = \frac{2}{\epsilon_0 c} \left| \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \chi_{s,zyy}^{(2)} \frac{8 \sin \theta \cos^2 \theta \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta}}{(\cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2 (\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2} \frac{\epsilon_g}{\epsilon_2} \right| |I_\omega^s|^2, \tag{3}$$

$$I_{2\omega}^{p \rightarrow p} = \frac{2}{\epsilon_0 c} \left| \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \frac{8(\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{3/2} \sin \theta \cos^2 \theta}{(\epsilon_g \cos \theta + \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta})^2} \frac{\epsilon_g}{\epsilon_2} \left[ \chi_{s,zzz}^{(2)} \left( 1 + 2 \frac{\epsilon_2 \epsilon_g \cos \theta}{\epsilon_1 \sqrt{\epsilon_g - \sin^2 \theta}} \right) + \chi_{s,zzz}^{(2)} \frac{\epsilon_g^2 \sin^2 \theta}{\epsilon_1^2 (\epsilon_g - \sin^2 \theta)} \right] \right| |I_\omega^p|^2, \tag{4}$$

式中  $I_{2\omega}^{s \rightarrow p}$  为入射基频光为  $s$  偏振, 出射倍频光为  $p$  偏振时样品的二次谐波光强,  $I_{2\omega}^{p \rightarrow p}$  为基频光、倍频光均为  $p$  偏振时样品的二次谐波光强。  $\theta$  为入射角,  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  分别为单分子层膜在  $\omega$ 、 $2\omega$  的介电常数,  $\epsilon_g$  为玻璃的介电常数。从这两个公式看出, 只要测得某一  $\theta$  处  $I_{2\omega}^{s \rightarrow p}$  和  $I_{2\omega}^{p \rightarrow p}$  就能得到  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$  和  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$  (或  $\chi_{s,zyy}^{(2)}$ )。由于只考虑了  $\chi_s^{(2)}$  不为零的张量元  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$ ,  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$ ,  $\chi_{s,zyy}^{(2)}$ , 理论上可以推得  $I_{2\omega}^{s \rightarrow s}$ ,  $I_{2\omega}^{p \rightarrow s}$  均为零。

### 3. 实验测量

图 3 是测量二次谐波信号的实验装置。使用锁模 Nd:YAG 激光  $1.064 \mu\text{m}$  波长的输出作为入射基频光, 经一对格兰棱镜调节光强并使光成为偏振光,  $1/2$  波片用于改变入射光。

偏振方向。L-B 膜样品置于转台上, 入射角固定在  $45^\circ$ 。出射光经  $532\text{ nm}$  干涉滤光片和隔红外玻璃, 保证接收到的是倍频信号。倍频信号由光电倍增管接收, Boxcar 积分平均后由 X-Y 记录仪记录。

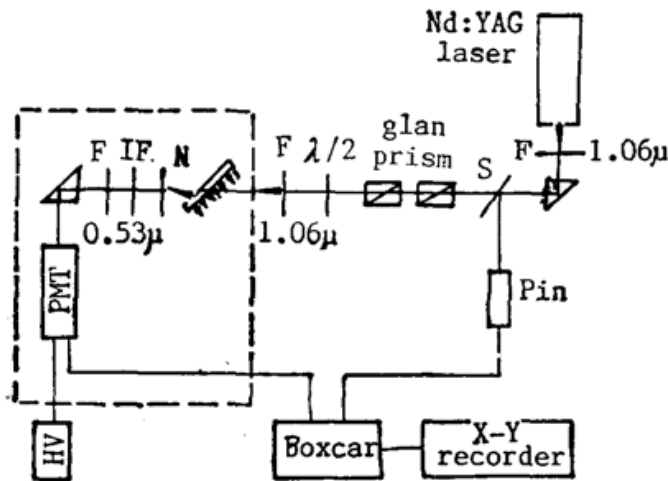


Fig. 3 The experimental setup

实验测量了苾盐  $I_{2\omega}^{s \rightarrow p}$  和  $I_{2\omega}^{p \rightarrow p}$  信号在  $\theta = 45^\circ$  时的值, 并同时已知二阶非线性系数的石英晶体的 Maker 条纹<sup>[6]</sup>进行了测量, 得到

$$I_{2\omega}^{s \rightarrow p} / I_{\text{SiO}_2}(\theta = 0) = 3.1 \times 10^{-5},$$

$$I_{2\omega}^{p \rightarrow p} / I_{\text{SiO}_2}(\theta = 0) = 5.7 \times 10^{-4},$$

其中  $I_{\text{SiO}_2}(\theta = 0)$  表示石英 Maker 条纹包络线在入射角  $\theta = 0$  时的值。由公式(3)、(4)

可以推得  $\chi_{s,zzz}^{(2)}$  和  $\chi_{s,zzt}^{(2)}$  的值。而苾盐的分子面密度  $\sigma = 2 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  因而可得苾盐的  $\beta = 1.2 \times 10^{-27} \text{ esu}$ ,  $\bar{\psi} = 46^\circ$ 。这个结果与文献<sup>[3]</sup>所给出结果  $\beta = 2.0 \times 10^{-27} \text{ esu}$  是符合得相当好的。

### 三、苾盐和花生酸的混合膜

苾盐具有较大的分子二阶非线性极化率, 其  $\beta = 1.2 \times 10^{-27} \text{ esu}$ , 是目前国际上已得到的  $\beta$  值最大的几种有机化合物之一。但是, 令人遗憾的是苾盐不能构成稳定的多层膜结构<sup>[3]</sup>。作者也曾利用苾盐制备多层膜, 进行小角 X 光衍射的测量, 发现它并不象通常的 L-B 膜材料脂肪酸那样, 能够得到多级衍射峰。能否将成膜性能好的脂肪酸和分子二阶非线性极化率大的苾盐这两种分子材料相混合, 制备出非线性系数大的高质量的多层膜, 本文进行了这方面的实验研究。

#### 1. 混合膜的制备

将苾盐和花生酸以 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5 这五种不同的摩尔比混合, 溶于氯仿中, 总浓度在  $5 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  范围。然后滴加在含有  $3 \times 10^{-4} \text{ M CdCl}_2$  的水面上。在温度  $20^\circ\text{C}$ , 表面压力为  $35 \text{ mN/m}$  条件下, 利用 L-B 技术制备这两种材料在五种不同摩尔比情况下的单层膜和多层膜系列样品\*, 前者用于二次谐波信号的测量, 后者用于 X 光衍射测量。

#### 2. 混合膜性能测量和分析

使用 Rigaku X 射线衍射仪, 对多层膜样品进行小角 X 光衍射测量, 测量条件为狭缝 0.05, 0.15, 0.05, 管压 50 kV, 管流 100 mA。测量范围  $2\theta = 1 \sim 10^\circ$ 。得到的 X 光衍射图与 3 层花生酸, 23 层苾盐的 X 光衍射图样均由图 4 所示(其中 3 层花生酸 X 光衍射测量条件略有不同, 管压 40 kV, 管流 60 mA)。

从图 4 看到, 当苾盐与花生酸的摩尔比为 1:5 时, 衍射图样与花生酸相仿; 相反, 当它们

\* 单层膜的淀积速度为  $1 \text{ mm/min}$ , 多层膜的淀积速度第一层为  $0.4 \text{ mm/min}$ , 以后各层速度加快到  $1 \text{ mm/min}$ 。

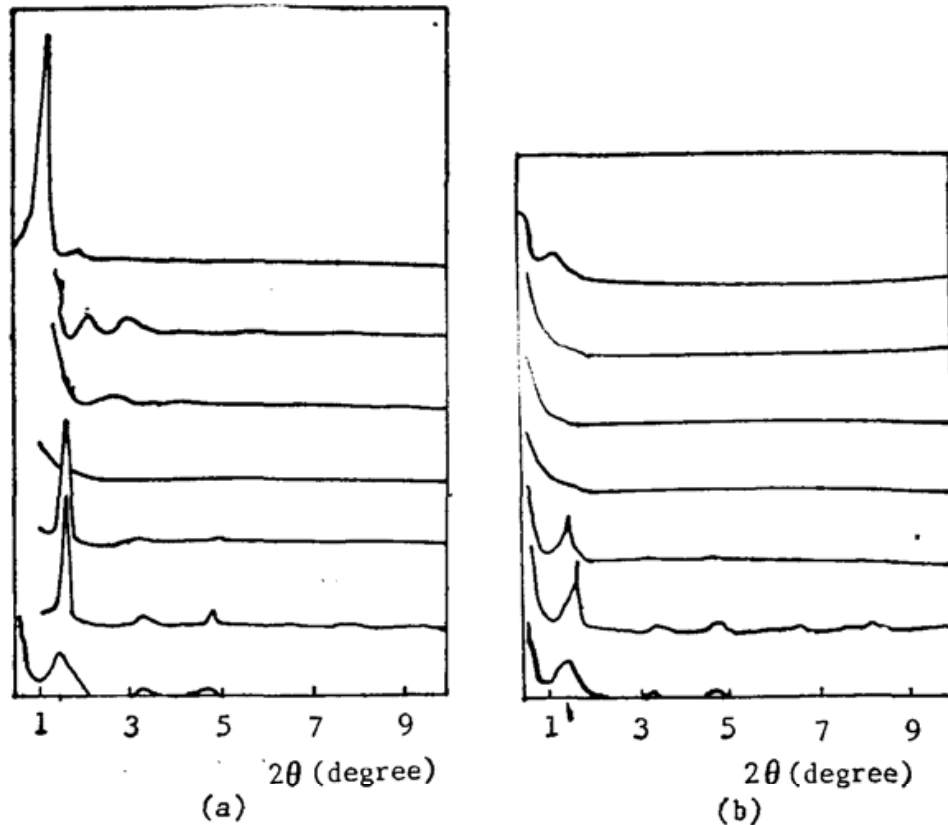


Fig. 4 (a) Small-angle X-ray diffraction pattern of mixed stilbazium salt/arachidic acid multilayers (from upper: molar ratio of stilbazium salt to arachidic acid=1:0, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5 and 0:1), (b). Same as (a), but after 4 weeks

的摩尔比为 5:1 时, 则接近苈盐的衍射图样; 而当它们的摩尔比为 1:1 时, 没有衍射峰出现, 这可能是因为以 1:1 混合后形成的多层膜没有层周期结构造成的。从图中还可看出, 当苈盐与花生酸摩尔比为 5:1 和 2:1 时, 衍射峰不很规则; 而当苈盐与花生酸摩尔比为 1:2 时, 已经有  $n$  级规则衍射峰出现, 当它们的摩尔比为 1:5 时, 衍射峰出现级次更多, 峰强也更强了。如果计算苈盐与花生酸摩尔比为 1:5 时多层膜的等同周期, 得到结果为  $55.5 \text{ \AA}$ , 正与花生酸镉分子长度的二倍相当, 这些结果表明, 花生酸的加入, 确实使混合膜的成膜性能有较大的改善。

为检验混合膜的稳定性, 四星期后重新对这些样品进行了小角 X 光衍射测量。结果发现, 苈盐与花生酸摩尔比为 5:1、2:1 和 1:1 的三个样品衍射峰均不存在, 只有摩尔比为

Table 1 Intensity of second-harmonic signal for mixed stilbazium salt/arachidic acid monolayers

molar ratio of stilbazium salt to arachidic acid	$I_2^{P-P}/I_{SiO_2}$	$I_2^{S-P}/I_{SiO_2}$
5:1	$3.5 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-5}$
2:1	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$
1:1	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-5}$
1:2	$1.0 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-6}$
1:5	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-6}$

1:2 和 1:5 的样品仍有多级衍射峰。这说明, 苾盐与花生酸摩尔比为 5:1、2:1 和 1:1 的混合膜样品不够稳定, 而摩尔比为 1:2 和 1:3 的混合膜样品则要稳定得多。也就是说, 花生酸的加入, 使苾盐多层膜的稳定性也有了较大的增加。

用与前面相同的二次谐波信号测量装置, 对单层混合膜系列样品进行了二次谐波信号强度的测量。对于苾盐和花生酸在不同摩尔比情况下,  $I_{2\omega}^{\rightarrow p}$  和  $I_{2\omega}^{\leftarrow p}$  与石英晶体 Maker 条纹包络线在  $\theta=0$  处的倍频光强  $I_{\text{SiO}_2}(\theta=0)$  的比值如表 1 所列。

可以看到, 随着花生酸含量的增加, 二次谐波信号强度下降。当苾盐与花生酸摩尔比为 1:5 时,  $I_{2\omega}^{\rightarrow p}$  和  $I_{2\omega}^{\leftarrow p}$  值都比单位苾盐相应的值约降低了一个数量级。

#### 四、讨 论

合成了一种能够形成单分子层膜, 又具有很大的分子二阶非线性极化率  $\beta$  的有机化合物——苾盐, 测得其  $\beta$  为  $1.2 \times 10^{-27}$  esu, 是目前国际上  $\beta$  值最大的几种有机化合物之一。为改善苾盐的成膜性能, 从制备出既倍频系数大又高质量的稳定多层膜结构, 并将苾盐和花生酸相混合进行了实验研究。结果表明, 花生酸的加入确实能提高苾盐的成膜性能, 但这是以适当降低膜的二次谐波信号强度为代价的。制备混合膜是制备高倍频系数的稳定多层膜的可行措施之一。

#### 参 考 文 献

- [1] D. S. Chemla, J. Zyss; *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals Vol. 1*, (Academic Press, New York, 1987).
- [2] I. R. Girling *et al.*; *J. Opt. Soc. Am.(B)*, 1987, **4**, No. 6 (June), 950~955.
- [3] D. Lupo *et al.*; *J. Opt. Soc. Am.(B)*, 1988, **5**, No. 2 (Feb), 300~308.
- [4] Th. Rashing *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**, No. 2 (Sep), 1~4.
- [5] N. Bloembergen, P. S. Pershan; *Phys. Rev.*, 1962, **128**, No. 2 (Oct), 606~622.
- [6] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz; *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, No. 4, 1667~1681.

## Nonlinear optical properties of Langmuir-Blodgett films of stilbazium salt

LIU LIYING, XIAO HONG, ZHENG JIABIAO, WANG WENCHENG AND ZHANG ZHIMING

*(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)*

XU LINXIAO AND TAO FENGGANG

*(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)*

HU JIACONG

*(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433)*

(Received 7 May 1990; revised 6 August 1990)

### Abstract

An organic compound-stilbazium salt with large molecular hyperpolarizability was synthesized which can form molecular monolayer. The optical second-harmonic signal of the stilbazium salt monolayer was measured and the molecular hyperpolarizability  $\beta$  was obtained, to be  $1.2 \times 10^{-27}$  esu. Unfortunately, it is difficult to fabricate stable multilayer of the stilbazium salt. We reported in this article the fabrication of mixed stilbazium salt/arachidic acid Langmuir-Blodgett (LB) films and the studies of their nonlinear optical properties, in order to explore the possibility of the mixed films in preparing the stable molecular multilayer structure with large second-order susceptibility. The experimental results showed that the mixing of two suitable compounds is a way to fabricate stable multilayer films with high nonlinear coefficients.

**Key words:** optical second-harmonic generation, langmuir-blodgett film, multilayer.