

聚苯乙烯芪盐 L-B 膜的二阶非线性 光学性质研究*

刘丽英 郑家骝 王文澄 章志鸣
(复旦大学物理系, 上海 200433)

方屹 陶凤岗 许临晓
(复旦大学化学系, 上海 200433)

提 要

首次合成了一种称之为聚苯乙烯芪盐的有机高分子材料. 此材料可以在水面上形成稳定的单分子层膜, 并且所形成的单分子层膜可以转移到固体衬底上去. 对聚苯乙烯芪盐单分子层膜进行光学二次谐波产生测量, 得到聚苯乙烯芪盐对应于每个发色团的二阶非线性极化率为 1.2×10^{-28} esu. 制备了该材料两种不同类型的多层膜, 讨论了多层膜二次谐波产生信号不随层数增加而增加的可能原因.

关键词 L-B 膜, 聚合物, 光学二次谐波产生.

1 引 言

近年来有关有机分子材料的非线性光学性能的研究发展很快^[1,2]. 利用 L-B 膜技术, 将具有较大二阶非线性极化率的有机分子制备成具有非中心对称结构的薄膜是制备非线性光学器件的可行方法之一^[1], 但用有机分子材料制备的 L-B 膜也有其自身的弱点, 如它的机械稳定性, 热稳定性和化学稳定性较差. 这是由于通常 L-B 膜中有机分子之间是范德华力(一种弱的相互作用力)的结果. 众所周知, 在聚合物中有机分子是靠化学键联结的, 它们之间的相互作用力较强. 近年来, 采用聚合物作这方面的研究已愈来愈受到重视.

用聚合物制备具有二阶非线性光学性能的 L-B 膜结构的途径主要有以下三种: 一是将分子二阶非线性极化率大的有机分子材料和聚合物相混合或相交替, 制成一种镶嵌型 L-B 膜结构^[3]. 二是用联结具有光学二阶非线性的发色团的聚合物单体作为 L-B 膜材料形成单分子层膜, 在水面聚合后转移到基板上, 或者转移到基板上再行聚合^[4]. 聚合的方法主要是光照, 如用 X 射线、 γ 射线、紫外光源照射即可. 第三种方法中, L-B 膜材料本身是聚合物, 即带有大的二阶非线性极化率的发色团的聚合链状结构, 制备 L-B 膜方法即通常的 L-B 膜技术^[5].

在以前的研究中, 我们曾合成了一种称为芪盐的分子二阶非线性极化率很大的 L-B 膜材料, 并通过和花生酸相混合制备了多层膜^[6]. 本文要报导的是采用上述第三种方法, 利用一种

收稿日期: 1992年3月9日; 收到修改稿日期: 1992年7月30日

* 本文是第五届国际 L-B 膜会议的张贴文章, 本工作得到国家自然科学基金的部分资助.

新合成的聚苯乙烯苝盐制备 L-B 膜的初步尝试和已取得的实验结果.

2 实 验

2.1 聚苯乙烯苝盐的合成

聚苯乙烯苝盐是由聚苯乙烯链这一聚合链作为疏水链,将苝盐发色团这种具有二阶非线性光学性能的发色团接在聚合链上成为聚合物的侧链,同时苝盐发色团的一端兼作 L-B 膜材料亲水端的结构.合成方式如图 1 所示.

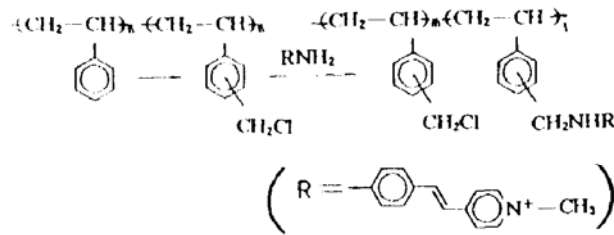


Fig. 1 Configuration of the stilbazium salt polystyrene

将 BF_3 乙醚催化制得的聚苯乙烯和过量的氯化硫酰 (SO_2Cl_2) 与甲缩醛的 1:1 混合液反应,得到氯甲基化的共聚物.然后再和过量苝盐反应,在较低反应温度 (60°C 以下)、氮气氛围保护和稀溶液 (1 g 氯甲基化聚苯乙烯/50 ml DMF) 中进行长时间的反应.反应产物经 DMF/氯仿重沉淀数次纯化.*需要注意的是,在上述最后一步反应中,氯甲基化的聚苯乙烯并没有全部被苝盐发色团所取代.经分析,仅有约 21% 的氯离子被 NHR 离子基团取代,也就是说氯甲基化的聚苯乙烯中平均每 5 个基团有 1 个被取代(即式中 $m:l \approx 4:1$),形成聚苯乙烯苝盐结构.

2.2 L-B 膜的制备

聚苯乙烯苝盐与非聚合的苝盐不同,不能溶于苯或氯仿等溶剂中,故选择丁醇作为溶剂,配制浓度为 0.2 mg/ml 的聚苯乙烯苝盐溶液,然后进行铺展.使用的 Langmuir 槽是一台自制的等周长结构槽和一台由芬兰进口的 KSV5000 双区槽.亚相所用的水由去离子水经二次蒸馏制得.待溶剂挥发后缓慢压缩获得聚苯乙烯苝盐的 π -A 曲线.选择 15 mN/m 的表面压力,在经过清洁处理的玻璃基板上制备聚苯乙烯苝盐单分子层膜和多层膜样品用作二次谐波测量.淀积速度为 1 mm/min.

2.3 光学二次谐波的测量

光学二次谐波产生的测量装置如图 2 所示.实验中通过测量不同偏振方向的基频光入射到单分子层膜样品上时,透射方向上所得到的倍频光强度;并和 Z 切割石英晶体的二次谐波产生信号相比较,可以得到分子二阶非线性极化率^[6].还进行了多层膜的二次谐波产生测量.

3 结果与讨论

* 产物经红外和元素分析鉴定,详细过程将另文发表.

聚苯乙烯苾盐的表面压力和分子面积曲线(即 π -A 曲线)也称等温线,如图 3 所示. 这里,分子

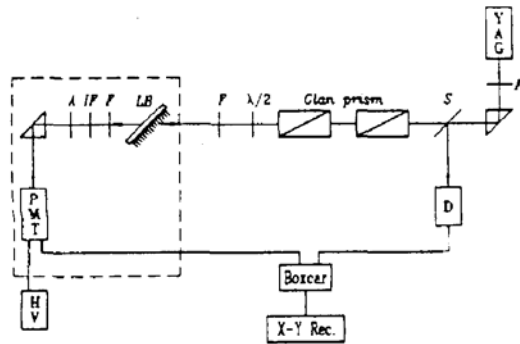


Fig. 2 Experimental setup for second harmonic generation (SHG);

F — filter, S — beam splitter, D — photodiode, IF — 532 nm interference filter, A — polarization analyzer

面积指的是每个苾盐发色团所占的面积. 图 3 中, (1) 是亚相为 20°C, PH=5.5 纯水情况下, 聚苯乙烯苾盐的 π -A 曲线; (2) 与 (1) 条件相同, 只是水中加入了镉盐. 从图中可以看到, 在纯水情况下, 聚苯乙烯苾盐发色团最小占据面积 $< 0.1 \text{ nm}^2$, 显然要小于作为侧链的苾盐发色团紧密排列时所占据面积. 这一现象很可能是由于在压缩过程中, 聚合链卷曲成团, 同时苾盐发色团在水面上并非整齐排列成单分子层膜造成的. 聚合物侧链在水面上占据面积小于密堆积面积的现象在以前研究中也曾观察到. 这时, 聚合物分子以卷曲状、螺旋状等形式存在, 不是舒展排列的. 由于聚合物分子各部分不是完全约束在水面, 可认为不是真正的单分子层膜^[7]. 而当水中加入镉盐后, 由于亚相极性的增加, 苾盐发色团的亲水基指向水中, 增加了它们的排列有序性. 这可从图 2 中每个苾盐发色团所占面积的增大得到证实. 可见亚相对单分子层膜的形成起着一定的作用. 对聚苯乙烯苾盐在加有镉盐的亚相中, 表面压力随着时间变化的行为也进行了研究, 结果说明所形成的单分子层膜是稳定的.

聚合物的转移通常比小分子要困难得多, 转移速度的控制很重要. 实验中转移速度控制在 1 mm/min 时, 在玻璃基板上淀积了聚苯乙烯苾盐单分子层膜. 经二次谐波产生测试, 得到:

$$I_{\omega}^2/I_{\text{SiO}_2} = 1.8 \times 10^{-5}, \quad I_{\omega}^2/I_{\text{SiO}_2} = 1.3 \times 10^{-6}$$

利用以前推得的公式^[6], 可以得到聚苯乙烯苾盐对应于每个发色团的二阶非线性极化率为 $1.2 \times 10^{-28} \text{ esu}$.

实验还制备了聚苯乙烯苾盐的 Z 型多层膜, 以及聚苯乙烯苾盐与花生酸交替的 Y 型多层膜这两种非中心对称的结构, 期望获得随层数增加而增强的光学二次谐波信号. 但多层膜的二次谐波产生测量并没有得到理论上预言的结果, 即多层膜的二次谐波产生信号没有随层数的增加而增强, 反而有了下降. 为了探索其原因, 我们对 7 层聚苯乙烯苾盐和花生酸 (由于亚相中加入了镉盐, 这里实际上为花生酸镉) 交替多层膜进行了小角 X 射线衍射测量, 得到在 $2\theta = 1.54^\circ$ 附近有一个衍射峰. 聚合物 L-B 膜小角 X 光衍射只有单个衍射峰的现象在文献 [8] 中也有报道. 从这个衍射峰的位置, 如果利用布喇格公式以及前人给出的花生酸镉的分子长度, 可以计算得到聚苯乙烯苾盐的单层膜厚度为 2.87 nm. 另外, 我们还利用衰减全反射 (ATR) 方法^[9], 测量了淀积在镀有 50 nm 银膜的玻璃基板上的 2 层和 4 层聚苯乙烯苾盐 L-B 膜厚度. 由图 4 所示的聚苯乙烯苾盐 L-B 膜衰减全反射图, 可以计算得到 2 层和 4 层 L-B 的厚度分别

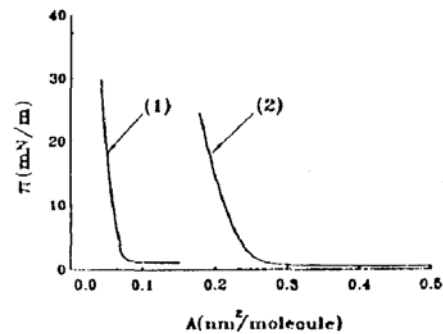


Fig. 3 Surface pressure-molecular area isotherms for the stibazium salt polystyrene (1) on subphase of pure water; (2) on subphase of water doped with cadmium salt

是 6.8 nm 和 12.4 nm,也就是对应于聚苯乙烯芪盐单层膜厚度分别为 3.4 nm 和 3.1 nm. 如果考虑到衰减全反射测量中用到的 L-B 膜衬底与其它测量中所用衬底的不同,可以认为小角 X 光衍射方法同衰减全反射方法得到的单层膜厚度基本上是吻合的,并且呈现出随层数的不同而略有不同. 这两种方法得到的实验值,都要比理论上得到的分子长度(包括聚苯乙烯链和芪盐发色团)1.96 nm 要大. 这说明在 L-B 膜中特别是多层膜中,聚合链很可能不是舒展排列而是卷曲成团的. 聚合链的卷曲现象会给发色团的有序排列带来影响^[10]. 考虑到第一层单分子层膜由于直接淀积在固体衬底上,存在着和固体衬底较强的相互作用,因而芪盐发色团有可能排列有序;但是随着层数的增加,由于聚合链卷曲成团,这就使得所制备的聚苯乙烯芪盐 L-B 膜中芪盐发色团不能整齐排列,多层膜光学二次谐波产生信号不能随着层数的增加而增大反而呈下降的趋势就是可以理解的了.

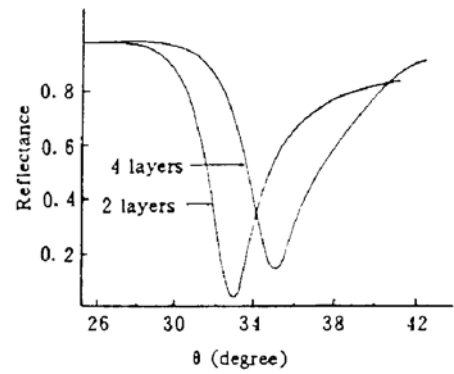


Fig. 4 Attenuated total reflection (ATR) curves of 2-layer and 4-layer stibazium salt polystyrene multilayers on silver coated glass substrates

4 结 论

首次合成了一种称为聚苯乙烯芪盐的有机高分子 L-B 膜材料. 当亚相中加入镉盐后,此材料可以在水面上形成稳定的单分子层膜,并且所形成的单分子层膜可以转移到固体衬底上去. 单分子层膜的二次谐波产生测量得到对应于每个发色团的二阶非线性极化率 1.2×10^{-28} esu. 另外还制备了该材料的两种类型的多层膜,讨论了多层膜二次谐波产生信号不随层数增加的可能原因. 本实验为进一步制备具有更好性能的预聚合物类二阶光学非线性 L-B 膜材料提供了有用的数据.

胡家聪和王健同志帮助进行了小角 X 射线衍射测试和衰减全反射测试,作者对此深表谢意.

参 考 文 献

- [1] J. D. Swalen, Linear and nonlinear optical and spectroscopic properties of Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1988, **160**:197~208
- [2] D. S. Chemla and J. Zyss eds., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Orlando: Academic Press Inc., 1987
- [3] L. M. Hayden, B. L. Anderson, J. Y. S. Lam et al., Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett film of hemicyanine-poly (octadecyl methacrylate) and hemicyanine-behenic acid. *Thin Solid Films*, 1988, **160**:379~388
- [4] Qian Tang, Sheik A. Zahir, Polymerized non-linear optical Langmuir-Blodgett films based on 2-(21-docosenyl) amino-5-nitropyridine. *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**:195~197
- [5] N. Carr, M. J. Googwin, A. M. McRoberts, Second harmonic generation in a monomolecular Langmuir-Blodgett film of a preformed polymer. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, **8**(10):487~493
- [6] 刘丽英,肖宏,郑家骝等,芪盐 L-B 单分子层膜的非线性光学性质. *光学学报*, 1991, **11**(1):30~35
- [7] G. L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, New York: Interscience 1966
- [8] T. Sauer, T. Arndt, D. N. Batchelder et al., The structure of Langmuir-Blodgett films from substituted phthalocyaninato-polysiloxanes. *Thin Solid Films*, 1990, **187**(2):357~374

- [9] 杨心亮,李伟德,陈杰伟等, 用衰减全反射法研究极薄介质层的光学性质. 光学学报, 1985, 5(6):557~561
- [10] J. Schneider, C. Erdelen, H. Ringsdorf *et al.*, Structural studies of polymers with hydrophilic spacer groups 2. Infrared spectroscopy of Langmuir-Blodgett multilayers of polymers with fluorocarbon side chains at ambient and elevated temperatures. *Macromolecules*, 1989, 22(8):3476~3480

Study on the second-order nonlinear optical property of stilbazium salt polystyrene in Langmuir-Blodgett films

LIU Liying ZHENG Jiabiao WANG Wencheng ZHANG Zhiming

(*Laboratory of Laser Physics and Optics, Fudan University, Shanghai 200433*)

FANG Yi TAO Fenggang XU Linxiao

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

(Received 9 March 1992; revised 30 July 1992)

Abstract

A stilbazium salt polystyrene was synthesized as a pre-polymerized organic material for Langmuir-Blodgett (L-B) film fabrication and nonlinear optical property study. This material can form stable monolayer on a water surface to be transferred onto solid substrates. Second harmonic generation (SHG) studies on monolayer showed that the second order polarizability per chromophoric group of this material was 1.2×10^{-28} esu. Multilayers of two different types of this material have also been fabricated and studied by SHG measurement. The results are discussed.

Key words Langmuir-Blodgett film, polymer, second harmonic generation.