

半花菁衍生物 LB 膜的非线性光学性能研究

马世红 刘丽英 陆兴泽 王文澄

(复旦大学物理系, 上海 200433)

张兆奎 钟菊花

(华东化工学院物理系, 上海 200237)

提 要

本文利用二次谐波产生、紫外-可见吸收光谱、 Π -A 曲线等方法, 探讨了四种分子结构相近的半花菁染料衍生物 LB 膜的非线性光学性能. 研究了它们的分子结构与 β 值大小的关系, 分析了引起 β 值变化的主要原因, 证实了极性基团的强弱顺序, 并讨论了 LB 膜中聚集效应程度不同的原因. 通过光学二次谐波信号强度与膜层数的关系, 对比了样品的成膜性能.

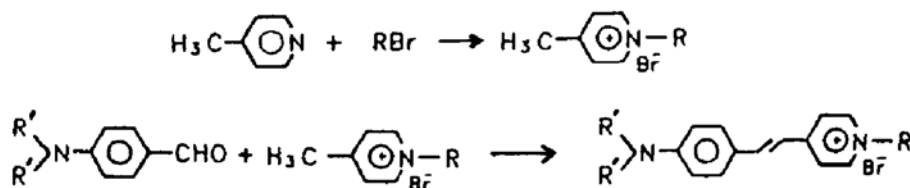
关键词 光学二次谐波产生, Langmuir-Blodgett 膜, 半花菁染料.

1 引 言

从六十年代中期以来, 人们发现苯的衍生物等有机化合物具有比无机化合物大得多的分子二阶非线性极化率 β ^[1]. 进一步的研究表明, 有机化合物具有许多无机化合物所无法比拟的优点^[2], 但是, 大约 80% 的有机分子形成晶体后具有中心对称结构, 它们的非线性极化系数相互抵消而为零. 利用 LB 技术^[3~4]制成的单分子层膜中, 有机分子规则有序排列, 具有一定的方向性, 无对称中心, 所以, 在外场作用下, 能产生较大的二阶非线性光学效应. 对于有机功能材料, 例如: 有机非线性光学材料, 改变生色团的供电子基团或受电子基团, 如增减碳氢链的长度, 会引起材料的物理性质和化学性质发生变化. 为了获得成膜性能好, β 值大的有机非线性光学材料, 根据文献报道^[5], 选择半花菁染料作为研究对象, 利用有机分子可以“剪裁”的特点, 通过调整供电子基团和受电子基团, 合成了四种半花菁系列衍生物, 并将它们用 LB 技术组装成单分子层膜和多层膜, 对它们的特性和非线性光学性能进行了研究.

2 实验部分

半花菁衍生物 #1~#4 是按下面所示的反应通式进行合成的^[6]:



其中 R' 为 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$, R 为 $-(CH_2)_{17}CH_3$ 或 $-(CH_2)_{21}CH_3$.

这些染料分子的中间体为 γ -烷基-甲基吡啶翁溴, 它由直链卤代烷季铵化 γ -甲基吡啶得到. 在由吡啶、甲醇作缩合剂的条件下, 中间体分别与 N,N -二甲基对氨基苯甲醛或 N,N -二乙基对氨基苯甲醛缩合而成. 染料的结构及名称见表 1. 合成产物经元素分析、质谱、红外吸收光谱等分析, 确证了它们的分子结构. 其中 C、H、N 含量由 Carlo Erba 公司 MOD 1106 型元素分析仪测定. 红外吸收光谱由 Nicolet 公司生产的 FT-IR 5SX 型光谱仪测定, 其光谱显示样品分子均存在 $-C=C-$ 键的特征波数(大约 1640 cm^{-1}). 在所合成的这些染料中, 其中 #2、#4 两种样品是首次报道, 而且它们的 LB 膜及其非线性光学性能也属于首次研究.

Table 1. The chemical structures and names of the four dyes

No	chemical name	chemical structure
#1	E-N-octadecyl-4-(2-(4-dimethylaminophenyl)ethenyl) pyridinium bromide	
#2	E-N-octadecyl-4-(2-(4-diethylaminophenyl)ethenyl) pyridinium bromide	
#3	E-N-docosyl-4-(2-(4-dimethylaminophenyl)ethenyl) pyridinium bromide	
#4	E-N-docosyl-4-(2-(4-diethylaminophenyl)ethenyl) pyridinium bromide	

Π -A 曲线的测量是在等周长 Langmuir 槽中进行的. 图 1 为四种样品的 Π -A 曲线. 根据 Π -A 曲线, 选择制膜条件为: 亚相温度为 $20 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$, 压膜速度控制在 10 mm/min , 挂膜速度为 $3\sim 5\text{ mm/min}$, 膜压 $\Pi = 30\text{ mN/m}$. 制膜所用亚相为二次蒸馏的去离子水, 挂膜载片为石英片及 K_9 玻璃片, 使用前经严格清洗, 制膜方式均为亲水基片上挂 Y 型膜.

膜的均匀性、有序性对 LB 膜二次谐波强度有较大的影响, 在制膜过程中, 将每层膜的转移比控制在 $0.9\sim 1.0$ 范围内, 从而保证了 LB 膜的成膜质量. 测量光学二次谐波信号的实验装置示意图以及计算分子二阶非线性极化率的有关公式, 可参考文献[7]. 实验测得的四种染料分子的二阶非线性极化率 β 和分子平均倾斜角 $\bar{\psi}$, 列于表 2 中. 根据理论公式^[8], 二次谐波的强度与染料 LB 膜的层数成平方关系. 本文选择 #2、#4 样品作为研究对象, 利用 KSV 5000 型 Langmuir 双槽, 将它们与花生酸交替挂膜, 制成 Y 型膜; 并对其进行了二次谐波测量. 图 2

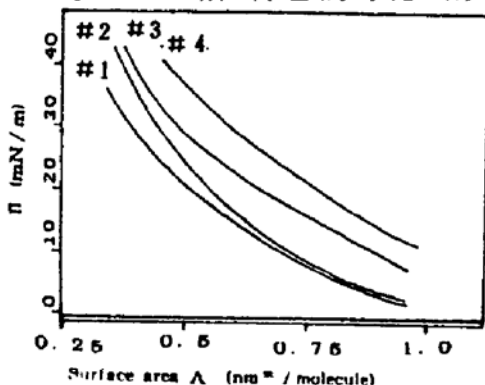


Fig. 1 Compressed Π -A isotherms for the four hemicyanine dye derivatives at $20.0 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ on a pure water subphase. (From left; #1, #2, #3, #4)

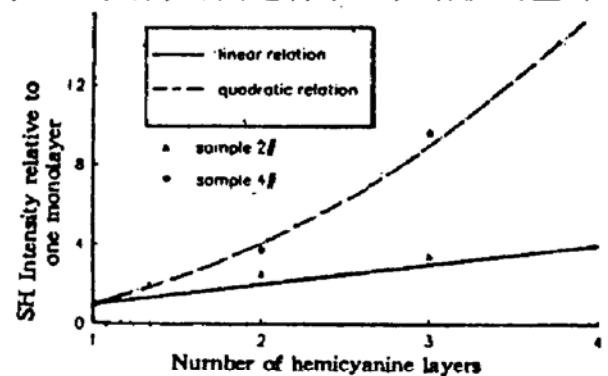


Fig. 2 Intensity of second-harmonic signal as a function of the layer number of LB multilayers of sample #2(\blacktriangle) and #4(\bullet) interleaved with arachidic acid

为 #2、#4 的二次谐波信号大小与膜层数关系. 为了研究膜的聚集体性质, 采用日本 Shimadzu UV-365 型紫外可见分光光度计, 测量了可见区内染料在 LB 单分子层膜和氯仿溶液中的吸收峰, 结果见表 3.

Table 2. The intensity of second-harmonic signal, molecular second-order polarizability β and average tilt angle $\bar{\varphi}$ of the molecules

No	$I^{2\omega}/I_{\omega}$	$I^{2\omega}/I_{\omega}$	β ($\times 10^{-28}$ esu)	$\bar{\varphi}$ (deg)
#1	5.38×10^{-7}	9.06×10^{-6}	1.4	39
#2	1.24×10^{-6}	2.67×10^{-5}	2.6	33
#3	4.01×10^{-6}	7.92×10^{-5}	2.7	35
#4	7.07×10^{-7}	3.41×10^{-5}	3.5	26

Table 3. The position of absorption peak of the four dyes (*: absorption peak in LB monolayer; **: absorption peak in chloroform solution)

No	λ_{a1} (nm)*	λ_{a2} (nm)**	$\Delta\lambda = \lambda_{a2} - \lambda_{a1}$ (nm)
#1	469	494	25
#2	470	506	36
#3	481	496	15
#4	485	509	24

3 实验结果和讨论

比较含 $C_{22}H_{45}$ 链的 #3、#4 与含 $C_{18}H_{37}$ 链的 #1、#2 (供电子基团分别为二甲氨基和二乙氨基) 的 Π -A 曲线 (见图 1) 可以发现: 在相同的膜压力条件下, 具有较长疏水碳氢链的样品, 其 Π -A 曲线可以较快地进入固态膜区. 图 1 中的曲线还表明: 在相同的分子面积下, #4 样品的膜压比 #3 样品高, 前者的极限面积也比后者大; 且 #2 与 #1 样品相比也有同样的结果. 这是由于 #2、#4 样品的二乙氨基链的长度比 #1、#3 样品的二甲氨基链的长度更长, 在同样的键角下, 前者比后者占有更大的空间, 导致前者的分子较早接触, 从而出现较高的起始膜压; 在同样的压力下, 前者的每个分子所占的面积比后者大.

所合成的四种染料, 交替地接上不同的受电子基团 $\geq N^+ - C_{18}H_{37}$ 与 $\geq N^+ - C_{22}H_{45}$ 和不同的给电子基团 $-N(CH_3)_2$ 和 $-N(C_2H_5)_2$. 通过测量这四种染料单分子层膜的二次谐波信号强度, 可以测得它们的分子二阶非线性极化率 β 值分别为: 1.4×10^{-28} esu, 2.6×10^{-28} esu, 2.7×10^{-28} esu, 3.5×10^{-28} esu (见表 2). 分析比较它们的 β 值与分子结构的关系, 可以得到若干有意义的结果. 先比较 #1 和 #2 两种样品: 它们具有相同的受电子基团 $\geq N^+ - C_{18}H_{37}$, 而它们的给电子基团是不同的, #1 样品为 $-N(CH_3)_2$, #2 样品为 $-N(C_2H_5)_2$. 实验表明: #2 样品 β 值大于 #1 样品的 β 值. 结合溶液和 LB 膜中的光吸收谱 (如表 3 所示), 作者发现: 在溶液情况下, 分子处于单体形式, 而 #1 样品和 #2 样品的吸收峰波长却相差 12 nm, 这是由于样品的分子极性不同所造成的; 但是, 在 LB 膜中, #1 和 #2 的吸收峰波长近似相同, 所以近共振效应的作用在这里影响不大. 这就说明了: 对于半花菁类有机分子, β 值的不同是由分子极性不同造成的, 也就是说 $-N(C_2H_5)_2$ 比 $-N(CH_3)_2$ 具有更强的给电子能力. 再比较 #3 和 #4 两种样品: 它们具有相同的受电子基团 $\geq N^+ - C_{22}H_{45}$, 而它们的给电子基团也分别为 $-N(CH_3)_2$ 与 $-N(C_2H_5)_2$, #4 样品的 β 值也是大于 #3 样品的 β 值, 同样说明: $-N(C_2H_5)_2$ 比 $-N(CH_3)_2$ 有更强的给电子能力. 这一结果与文献 [10] 的结果是一致的.

下面再把 #1 与 #3 及 #2 与 #4 作比较讨论: #1 和 #3 样品有相同的给电子基团 $-N(CH_3)_2$, 而不同的是受电子基团, #1 样品为 $\geq N^+ - C_{18}H_{37}$, #3 样品为 $\geq N^+ - C_{22}H_{45}$, 根据文献 [10] 的结果认为: #1 样品的受电子能力比 #3 样品的受电子能力稍强. 但从本文表 2 中可看

到: #3 样品的 β 值却大于 #1 样品, 所以不能简单地从分子极性大小来解释这一实验结果. 由于 β 值是从测量处于 LB 单分子层膜情况下的光学二次谐波的信号强度而得到的, 结合 LB 单分子层膜在可见光区的光吸收谱(如表 3 及图 3 所示), 人们就不难解释它. #1 样品的吸收峰波长为 469 nm, 而 #3 样品的吸收峰波长为 481 nm, 后者与前者相比, 后者更接近于本实验的光学二次谐波的波长(532nm), 所以后者比前者有较强的光学二次谐波的近共振增强; 把 #2 与 #4 样品相比较, 也有相类似的结果, #2 样品的吸收峰波长为 470 nm, 而 #4 样品的吸收峰波长却为 485 nm, 所以 #4 样品比 #2 样品有较强的光学二次谐波的近共振增强, 从而导致有较大的 β 值.

为了研究 #2 及 #4 这两种首次合成的染料样品的成膜性能, 采用 LB 成膜技术将 #2 及 #4 样品分别与花生酸制备成不同层数的交替 Y 型膜, 测量了它们的光学二次谐波强度与样品所含单分子层数目的关系, 结果如图 2 所示. 可以看出, 对 #2 样品而言, 二次谐波信号大小与膜层数只呈现出线性关系; 而 #4 样品的二次谐波信号大小与膜层数呈现出理论预计的二次方关系, 这表明 #4 样品有较好的成膜性能.

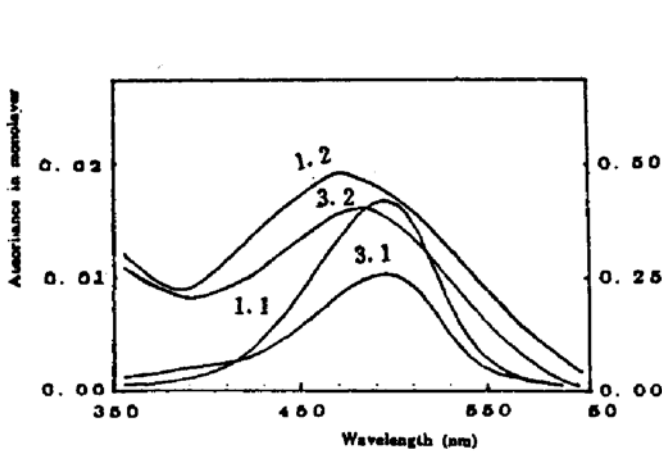


Fig. 3(a) Absorption spectra of hemicyanine; 1. 1. #1 in chloroform solution; 1. 2. #1 in LB monolayer; 3. 1. #3 in chloroform solution; 3. 2. #3 in LB monolayer

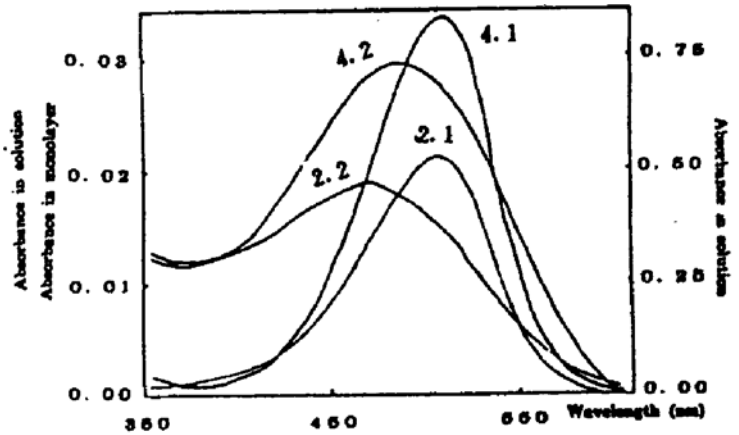


Fig. 3(b) Absorption spectra of hemicyanine; 2. 1. #2 in chloroform solution; 2. 2. #2 in LB monolayer; 4. 1. #4 in chloroform solution; 4. 2. #4 in LB monolayer

图 3 中给出 #1 与 #3 样品以及首次合成的 #2 与 #4 样品在氯仿溶液(浓度约为 10^{-4} M)中以及制备成 LB 单分子层膜的吸收光谱. 四种样品的吸收峰波长 (λ_1 及 λ_2) 以及 $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ 的数据列于表 3. 表 3 数据表明: LB 单分子层膜的吸收峰与氯仿溶液中的吸收峰相比较, 有一个明显的“蓝移”, 这说明这类染料的单分子层膜中存在着所谓的 H-聚集体, 与文献 [9] 的结果相一致. 但从 #1 与 #3 对比中及 #2 与 #4 的对比中分析可以发现: 含 $C_{18}H_{37}$ 链的样品比含 $C_{22}H_{45}$ 链的样品的蓝移量大, 也就是说, 前者比后者有更强的聚集效应. 联系到图 1 中的 $\Pi-A$ 曲线, 就不难理解这一结果. 因为在相同的膜压力条件下, #1 样品每个分子所占的面积比 #3 的小, 分子偶极矩间的相互作用更强; #2 与 #4 相比也有同样的情况. 这一作用造成了 LB 单分子层膜中聚集效应程度的不同.

结 论 根据样品 β 值的测量结果, 以及样品的分子结构与 β 值大小的关系, 可以认为: 在半花菁类染料中, 当样品具有相同的受电子基团和不同的给电子基团时, β 值的不同是由分子极

性不同造成的,也就是说 $-N(C_2H_5)_2$ 比 $-N(CH_3)_2$ 具有更强的给电子能力;当样品具有相同的给电子基团和不同的受电子基团时, β 值的不同是由近共振增强效应程度不同造成的,即接在受电子端疏水碳氢链的长度越长,其对于倍频光波长为 532 nm 的光学二次谐波的近共振增强效应越强.由吸收光谱图和 Π -A 曲线,可以说明:对半花菁染料分子而言,当接在受电子端的疏水碳氢链的长度较短时,在 LB 单分子层膜中该分子有较强的聚集效应.

参 考 文 献

- [1] D. S. Chemla, J. Zyss, Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals, Vol. 1, New York, Academic Press, 1987, 23~27
- [2] D. J. Williams, Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**(9): 690~703
- [3] I. Ledoux, D. Josse, P. Fremaux *et al.*, Second harmonic generation in alternate nonlinear Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1988, **180**(1): 217~230
- [4] S. T. Kowel, Liangxiu Ye, Yixiang Zhang *et al.*, Organic and polymeric thin films for nonlinear optics. *Opt. Enging*, 1987, **28**(2): 107~112
- [5] V. K. Agarwal, Langmuir-Blodgett films. *Physics Today*, 1988, **41**(1): 40~46
- [6] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky *et al.*, Observation of second harmonic generation from Langmuir-Blodgett multilayers of a hemicyanine dye. *Thin Solid Films*, 1985, **132**(1~4): 101~112
- [7] 刘丽英、肖宏、郑家骝等 芪盐 LB 单分子层膜的非线性光学性质. *光学学报*, 1991, **11**(1): 30~35
- [8] 沈元壤 非线性光学原理. 北京, 科学出版社, 1987, 91~94
- [9] J. S. Schildkraut, T. L. Penner, C. S. Willand *et al.*, Absorption and second-harmonic generation of monomer and aggregate hemicyanine dye in Langmuir-Blodgett films. *Opt. Lett.*, 1988, **13**(2): 134~136
- [10] D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann *et al.*, Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett mono-layers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **5**(2): 300~308

Studies of nonlinear optical properties of hemicyanine dye derivatives in Langmuir-Blodgett films

Ma Shihong Liu Liying Lu Xingze Wang Wencheng

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Zhang Zhaokui Zhong Juhua

(Department of Physics, East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237)

(Received 11 November 1992; revised 11 May 1993)

Abstract

The nonlinear optical properties of Langmuir-Blodgett films of four hemicyanine dye derivatives, which are similar in molecular structure, have been studied by optical second harmonic generation (SHG), UV-Vis absorption spectrum and isotherms. The relation of the β to the molecular structure was investigated and the main reason resulting in the β differences was discussed as well. The sequence of polar chemical groups was proved. The difference of the degree of aggregation in LB films was analyzed. The quality of LB films was compared through the relation of optical SH signal intensity to the layer number of dye multilayers.

Keywords optical second-harmonic generation, Langmuir-Blodgett film, hemicyanine dye.