

不同表压下苾盐 LB 膜二阶 光学非线性的研究*

李加** 赵福潭 王敬伯

徐叙琮

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021) (天津理工学院, 天津 300191)

郭玉斌

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)

摘 要 研究了苾盐在不同表压下制备的 LB 膜的二阶光学非线性。测量得到在低表压增强的二次谐波信号。对比苾盐的 π -A 曲线和透射光谱, 认为在 LB 膜中苾盐以固相态存在, 低表压时的固相态聚集体的吸收峰 351 nm 使四阶非线性极化率 $\chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega)$ 产生共振增强, 四阶光学非线性现象对二次谐波信号产生影响。

关键词 LB 膜, 表压, 二次谐波, 分子二阶非线性光学极化率(β), 聚集体。

1 引 言

理论计算和实验研究表明, 有机分子具有比无机分子大得多的分子二阶非线性光学极化率, 其分子的基本结构大体为: 电子施主基-共轭 π 电子体系-电子受主基^[1]。然而, 一个具有高 β 值的有机分子形成的晶体, 由于空间点群的对称关系, 即使是非中心对称的晶体, 其二阶非线性光学极化率 $\chi^{(2)}$ 不过仅为分子 β 总和的 $1/3$ ^[2]。因此, 近年来提出了另一种途径, 把非中心对称的分子置于非中心对称的环境中去, 形成如包接络合物、LB 膜等。

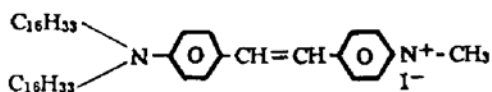


Fig. 1 Chemical structure of stilbazium salt

人们用 LB 膜研究有机分子的 β 值, 是通过测量在高表压所制备 LB 膜的二次谐波得到的。而对不同表压下制备的 LB 膜却没有进行研究。作者采用透射二次谐波测量方法, 对苾盐(分子式如图 1)在不同表压下的 LB 膜进行了测量, 并

与苾盐的光谱图、 π -A 曲线一起进行分析。认为在高有序下, 有序性对二阶光学非线性起主要影响, 在低有序下, 苾盐分子形成的聚集体对四阶非线性光学极化率 $\chi^{(4)}$ 共振增强, 从而对二阶非线性效应产生影响。

* 国家自然科学基金和中国科学院长春物理所激发态物理开放实验室基金资助项目。

** 现在地址: 南开大学物理系, 天津 300071

收稿日期: 1993 年 12 月 2 日; 收到修改稿日期: 1994 年 6 月 6 日

2 苈盐的 LB 膜制备和光谱测量

将苈盐溶于三氯甲烷中，浓度为 0.2 mol/m^3 ，铺展在 KVS5000 LB 膜机水槽中，压膜时得到的 π -A 曲线见图 2。根据苈盐的 π -A 曲线，在表压为 10、15、20、25、30、35 mN/m 处分别制备单层 LB 膜和 10 层 Y 型 LB 膜。单层 LB 膜用于测量分子二阶非线性光学极化率 β ，多层 LB 膜用于测量透射光谱。

使用日立 F4010 分光光度计测量苈盐在三氯甲烷溶液中浓度为 0.2 mol/m^3 时的透射光谱如图 3 所示。从图 3 可知，苈盐的光谱吸收主峰为 519 nm，在 293 nm 和 243 nm 处有两个小的吸收峰，主峰的吸收要比次峰约强 50 倍。

同样使用日立 F4010 分光光度计，测量不同表压下苈盐的 10 层 Y 型 LB 膜透射光谱，如图 4 所示。从图 4 可以看出在 351 nm 和 469 nm 处有两个吸收峰，在低表压时 351 nm 的吸收峰明显强于 469 nm，随着表压增大，469 nm 的吸收逐渐增强，两个吸收峰的吸收强度逐渐接近，在高表压时，469 nm 吸收明显大于 351 nm 吸收峰的强度。

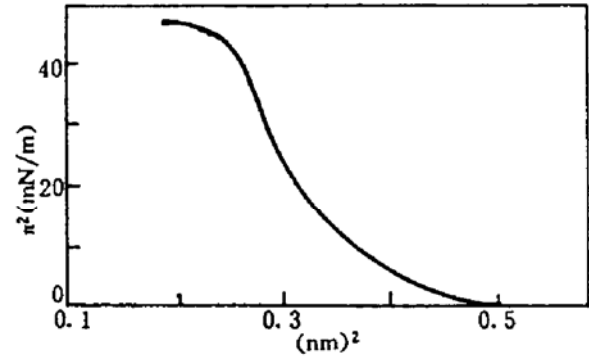


Fig. 2 Surface pressure-area isotherm of stilbazium salt

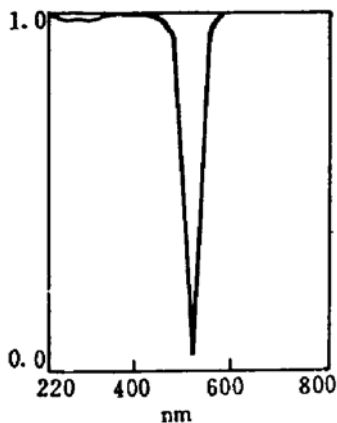


Fig. 3 The transparent spectra of stilbazium salt in the CHCl_3 solution

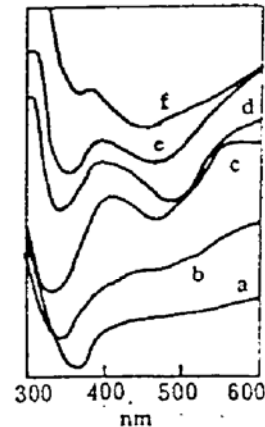


Fig. 4 The transparent spectrum of stilbazium salt for ten-layer Langmuir Blodgett films
a: 10; b: 15; c: 20; d: 25; e: 30; f: 35 mN/m

对比图 3 和图 4，可以看出苈盐在三氯甲烷中的透射光谱与苈盐 LB 膜的透射光谱有很大区别，在 LB 膜的透射光谱中已看不到溶液中苈盐的吸收主峰。

Phillips 等人的研究表明，分子两端偶极矩间的相互作用总是小于疏水链间的吸引力^[3]。分子长疏水链间的相互作用可使分子排列较紧密，而在较低的表面压时即可形成固相膜。苈盐有两个长的疏水脂链，疏水脂链之间的相互作用可以使分子排列紧密，很容易使苈盐在低表压下形成固相膜。由于苈盐材料在溶液中和 LB 膜上的光谱吸收峰不同，认为苈盐已经发生了相变，在溶液中的苈盐为液相态，LB 膜上的苈盐为固相态。因此从光谱上得知，在表压为 10 mN/m 时，苈盐 LB 膜就已经形成固相态膜。

铺展在液面上的苈盐单分子层固相膜，在 LB 膜机横向加压、缩小膜面积时，苈盐单分子层从一种固相态向另一种固相态发生转变，分子之间相互靠近，必然产生聚集，形成聚集体。

在表压低时,每个聚集体的分子数还比较少,此时所形成的聚集体称为聚集体 1。随着表压增加,分子所占面积进一步缩小,每个聚集体体内的分子个数增多,形成另一种聚集体,称为聚集体 2。在从聚集体 1 向聚集体 2 转变的过程中,两种聚集体共存于单分子膜中,在表压低时,聚集体 1 多于聚集体 2,随着表压增加,聚集体 1 逐渐减少,聚集体 2 逐渐增多,到高压时,聚集体 2 多于聚集体 1。两种固相态可以共存于同一 LB 膜中,固相态之间的转变不是突变的。聚集体 1 和聚集体 2 的光谱吸收峰可以从苈盐 LB 膜的透射光谱得到,351 nm 为聚集体 1 的吸收峰,469 nm 是聚集体 2 的吸收峰。这便解释了随着表压增加 351 nm 吸收峰强度逐渐减弱,469 nm 吸收峰强度逐渐增强的现象。同时这也说明了苈盐的 π -A 曲线呈现液相态的原因。固相态间转变时,单个分子平均面积逐渐减小,引起总的单分子层膜的面积收缩,至使 π -A 曲线在固相态时出现液相态的 π -A 曲线。

3 苈盐分子二阶光学非线性性的研究

对在不同表压下制备的苈盐单层 LB 膜,使用文献[4]中的实验装置测量苈盐在不同偏振光下的二次谐波强度 $I_{2\omega}$ 和分子二阶非线性光学极化率 β , 测量结果如表 1 所列。

Table 1 Measurement results at the different surface pressure

surface pressure (mN/m)	$I_{2\omega}^{\parallel}/I_{\omega}^{\parallel}$	$I_{2\omega}^{\perp}/I_{\omega}^{\perp}$	single molecular area (nm ²)	β (esu)	ψ°
10	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-5}	0.362	4.6×10^{-27}	77
15	9.8×10^{-6}	8.6×10^{-6}	0.334	1.9×10^{-27}	47
20	3.2×10^{-5}	2.8×10^{-6}	0.313	1.1×10^{-27}	45
25	2.4×10^{-6}	2.8×10^{-7}	0.298	1.1×10^{-27}	83
30	8.6×10^{-5}	9.0×10^{-6}	0.286	1.8×10^{-27}	65
35	1.1×10^{-4}	1.1×10^{-6}	0.274	1.7×10^{-27}	57
40	1.5×10^{-4}	1.0×10^{-6}	0.261	2.0×10^{-27}	38

从结果可以看到 $I_{2\omega}^{\parallel}/I_{\omega}^{\parallel}$ 和 $I_{2\omega}^{\perp}/I_{\omega}^{\perp}$ 并不是随表压的增加而增强,而是先减弱,再增强。低表压和高表压时信号比中等表压要强一个数量级。从图 5 的 $I_{2\omega}^{\parallel}/I_{\omega}^{\parallel}$ 和 $I_{2\omega}^{\perp}/I_{\omega}^{\perp}$ 随表压变化的曲线来看,在表压为 23~24 mN/m 时为最低点。 ψ 值在中等表压下比高表压和低表压(除表压为 10 mN/m 外)大。从表中可知分子二阶非线性极化率 β 在各种表压下不相等,并且中等表压下的 β 值小于高表压和低表压的 β 值。对各种表压下的 β 值作曲线图,见图 6,极小值也在 23~24 mN/m 处。

在测量中使用的基频光是 YAG 激光器的 $\lambda_{\omega} = 1064$ nm 波长的光,其二倍频和三倍频波长分别为 $\lambda_{2\omega} = 532$ nm 和 $\lambda_{3\omega} = 355$ nm。由于 $\lambda_{3\omega}$ 与聚集体 1 的吸收波长 351 nm 非常接近,必定对高阶非线性极化率产生很大的影响。因此在研究苈盐二阶光学非线性性时不能忽视高阶非线性光学效应对它产生的影响。

从非线性光学原理可知,四阶非线性极化率 $\chi^{(4)}(\omega, \omega, \omega, -\omega)$ 为^[5]:

$$\chi_{\mu\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{(4)}(\omega, \omega, \omega, -\omega) = [S n/4! \epsilon_0 h^4] \sum_{abcde} \rho_{aa}^0 \{ R_{ab}^a R_{bc}^a R_{cd}^a R_{de}^a [(\omega_{ba} - 2\omega)(\omega_{ca} - \omega)\omega_{da}(\omega_{ea} + \omega)]^{-1} + R_{ab}^a R_{bc}^a R_{cd}^a R_{de}^a [(\omega_{ba} + \omega)(\omega_{ca} - \omega)\omega_{da}(\omega_{ea} + \omega)]^{-1} + R_{ab}^a R_{bc}^a R_{cd}^a R_{de}^a [(\omega_{ba} + \omega)(\omega_{ca} + 2\omega)\omega_{da}(\omega_{ea} + \omega)]^{-1} \}$$

$$R_{ab}^a R_{bd}^a R_{cd}^a R_{de}^a R_{ef}^a [(\omega_{ba} + \omega)(\omega_{ca} + 2\omega)(\omega_{da} + 3\omega)(\omega_{ea} + \omega)]^{-1} \\ R_{ab}^a R_{bd}^a R_{cd}^a R_{de}^a R_{ef}^a [(\omega_{ba} + \omega)(\omega_{ca} + 2\omega)(\omega_{da} + 3\omega)(\omega_{ea} + 2\omega)]^{-1} \}. \quad (1)$$

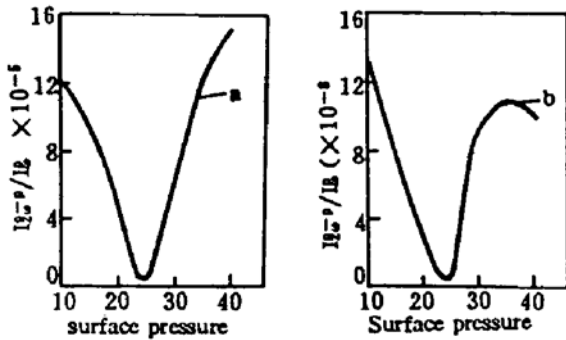


Fig. 5 $I_{2\omega}^s/I_{\omega}^s$ disparity a and $I_{2\omega}^s/I_{\omega}^s$ disparity b in the different surface pressure

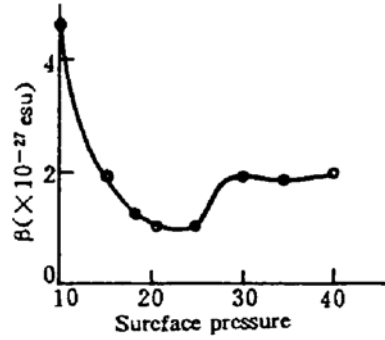


Fig. 6 β disparity in the different surface pressure

从公式(1)可以看出, 当 $\omega_{da} = -\omega_{da}$ 的频率接近三倍频光 3ω 时, 四阶非线性光学极化率 $\chi^{(4)}(\omega, \omega, \omega, -\omega)$ 产生共振增强。在 $\chi^{(4)}$ 产生共振增强时, 它产生的非线性效应在研究二次谐波时不能忽略。在 ω 频率的光作用下, 频率为 2ω 的光波的电极化强度为:

$$P_{2\omega}(\omega) = P_{2\omega}^{(1)} + P_{2\omega}^{(2)}(\omega) + P_{2\omega}^{(3)}(\omega) + P_{2\omega}^{(4)}(\omega) + \dots \\ = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) + 2\epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E(\omega) E(\omega) \\ + 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E(\omega) E(\omega) E(0) + 4\epsilon_0 \chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E(\omega) \\ E(\omega) E(\omega) E^*(\omega) + \dots \\ = 2\epsilon_0 [\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) + 2\chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E(\omega) E^*(\omega)] E(\omega) E(\omega), \quad (2)$$

相当于二阶非线性光学极化率 $\chi^{(2)}$ 发生了变化, 变化量为:

$$\delta\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 2\chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E(\omega) E^*(\omega). \quad (3)$$

所以当 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 与 $\chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega)$ 符号相同时, 相当于 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 增大, 在二次谐波测量中可得到增强的信号。同样在 $\chi^{(4)}$ 产生共振增强时, 可得到在 ω 的光频作用下, 频率为 2ω 的光波的电极化强度为(2)式, 因此相当于线性极化率张量发生改变为:

$$\delta\epsilon = 2\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E(\omega) + 4\chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E(\omega) E(\omega) E^*(\omega). \quad (4)$$

根据非线性光学原理, 可推得 2ω 光波折射率 $n_{2\omega}$ 的改变量为:

$$\Delta n_{2\omega} = (3/1) [\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E(\omega) \\ + \chi^{(4)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E(\omega) E(\omega) E^*(\omega)]. \quad (5)$$

根据非线性光学原理可知, 由于折射率发生了变化, 会引起二次谐波强度的变化。

鉴于上述两种原因, 用二次谐波方法测量得到的 LB 膜二阶非线性光学极化率 $\chi_{s,zzz}^{(2)}$ 、 $\chi_{s,zyy}^{(2)}$ 和分子二阶非线性光学极化率 β 不是它的真实值, 而是加入了四阶非线性光学效应产生的影响。当苾盐单分子层 LB 膜的表压从低压向高压增加时, 聚集体 1 的数量减少, 它的吸收峰 351 nm 的强度下降, 因此四阶非线性光学效应产生的影响也相应降低。因此从低表压到中表压, 标志分子有序性的参数 ψ 不能正确反映 LB 膜中分子的取向, 它有严重的偏差。当四阶非线性光学效应产生的影响下降到一定程度, 对二次谐波效应的影响便可以忽略。从中表压到高表压, 随着表压增加, 苾盐分子的有序性得到提高, 分子密度增加, 因此 ψ 值逐渐变小, 同时引起 β 值逐渐增大, 并趋于稳定。此时的 $\beta_{真}$ 才能正确反映有机材料的分子二阶非线性光学极化率 β 。

结 论 本文对芪盐在不同表压下 LB 膜二阶光学非线性进行了研究。从芪盐的 π -A 曲线和透射光谱的研究得到, 芪盐在 LB 膜中是以固相态的形式存在, 并随着表压的增加, 从一种固相态向另一种固相态转变, 在低表压时固相态聚集体的吸收峰为 351 nm, 高表压时固相态聚集体的吸收峰为 469 nm。对芪盐在不同表压下单层 LB 膜进行二次谐波测量得知, 芪盐 LB 膜随着表压的增大, 二次谐波信号从高变低, 再变高。对测量结果的分析表明, 聚集体 1 的吸收峰 351 nm 使四阶非线性极化率 $\chi^{(4)}$ 产生共振增强, 四阶光学非线性现象对二次谐波测量信号和折射率产生影响, 进而影响测量得到的芪盐分子二阶非线性光学极率化。利用聚集体产生高阶光学非线性极化率的共振增强现象, 不失为一种提高 2ω 倍频光强度的好方法, 需要作很多深入研究。

参 考 文 献

- [1] Paras N. Pasad *et al.*, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, New York, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. 1990
 [2] J. L. Oudar, J. Zyss, *Phy. Rev. A*, 1982, **26**: 2016
 [3] M. C. Phillips, D. A. Cadenhead, R. J. Good *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **37**: 437
 [4] 李加等, *功能材料*, 1994, **25**: 185
 [5] Shen Y. R., *The Principles of Nonlinear Optics*. New York, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. 1984

Study of Second-Order Nonlinear Optics for Stilbazium Salt Langmuir-Blodgett Monolayer at Different Surface Pressure

Li Jia Zhao Futan Wang Jingbai

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)

Xu Xurong

(Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

Go Yubin

(Changchun Institute of Optic and Fine Machine, Academia Sinica, Changchun 130022)

(Received 2 December 1993; revised 6 June 1994)

Abstract Second-harmonic generation (SHG) of stilbazium salt Langmuir-Blodgett monolayer at different surface pressure was measured. We got the enhanced SHG signal at low surface pressure. Referring to surface pressure-area isotherm and the transparent spectra of stilbazium salt we got following results. The stilbazium salt on LB film was in the form of solid state. The absorption peak 351 nm of the solid aggregation at the low surface pressure led to resonant-enhancement of the fourth order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(4)}$ ($-2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega$) which gives an effecton to SHG signal.

Key words Langmuir-Blodgett film, surface pressure, second-harmonic generation, molecular hyperpolarizability, aggregation.