

# 半花菁 LB 多层膜的光致各向异性研究

周广朋 韩 奎 徐建华 陆兴泽

(三束材料改性国家重点实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘 要** 用光学线性(偏振紫外-可见吸收)和非线性(旋转样品二次谐波)方法研究了 Y 型半花菁/花生酸交替 LB 多层膜的光致光学各向异性。在纳秒紫外偏振脉冲激光照射下, LB 多层膜中半花菁分子发色团长轴向紫外光偏振方向重新取向。加热可以使 LB 多层膜平面内各向异性消失及 H-聚集体分解。

**关键词** Langmuir-Blodgett 多层膜, 各向异性, 半花菁, 二次谐波产生。

## 1 引 言

有机材料在分子设计与合成方面具有高度可塑性、灵活性及多样性, 易于制成各种功能材料。利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术可实现有机两亲分子在纳米尺寸上的分子组装, 并具备厚度可控、有序性好、工艺简单等一系列优点, 从而在光通讯、光电子学等领域存在着非常广泛的应用前景<sup>[1, 2]</sup>。半花菁(hemicyanine)及其衍生物具有极高的分子二阶非线性极化率  $\beta$  ( $10^{-28} \sim 10^{-27}$  esu) 及较好的成膜性能, 从而引起了人们的极大兴趣<sup>[3, 4]</sup>。

除分子结构外, 分子的排列取向<sup>[5]</sup>、聚集种类和程度<sup>[6]</sup>等是决定 LB 膜宏观物理特性的主要因素。因此, 分子在 LB 多层膜中的有序排列、取向及其控制成为研制 LB 膜实用器件的关键问题之一。利用垂直浸渍法(vertical dipping)导致的某种程度上分子沿拉膜方向的规则取向(各向异性)可制备控制液晶定向排列的引导膜<sup>[7, 8]</sup>, 或直接利用其在基板平面内的宏观二阶非线性极化制备波导型光学倍频原型器件<sup>[9]</sup>等。

本文用光学线性(偏振紫外-可见吸收)和非线性(旋转样品二次谐波)方法研究了在纳秒紫外偏振脉冲激光照射下, Y 型半花菁/花生酸交替 LB 多层膜中半花菁分子重新取向导致其光学(线性和非线性)性质的改变, 解释了分子重新取向的物理机制。文中还验证了加热可以使 LB 多层膜各向异性消失及 H-聚集体分解。LB 膜中分子的光致重新取向在制备稳定的 LB 极化膜以及光记录、光信息存储等方面具有潜在的应用价值。

## 2 实 验

本实验所用光学活性材料半花菁 E-N-二十二烷基-4-[2-(4-二乙氨基)苯乙烯基]氢溴酸吡啶噻(可简称为 DAEP), 系仿照 Girling 等人的方法合成<sup>[10]</sup>, 其分子结构如图 1 所示。Y 型

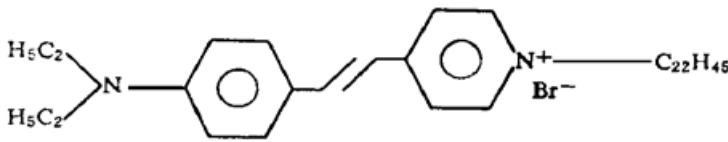


Fig. 1 Molecular structure of the hemicyanine dye (DAEP)

交替 LB 多层膜的惰性垫衬材料为花生酸\* ( $C_{19}H_{39}COOH$ , 可简称为 AA)。

LB 膜的制备在 KSV 5000 双槽制膜系统上完成。亚相为  $20^\circ\text{C}$  的二次蒸馏的去离子水, 加入  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  的  $CdCl_2$  使保持 5.8~6.0 的酸碱度(pH)。以氯仿为溶剂,

将半花菁与花生酸各配制成浓度为  $10^{-3} \text{ mol/l}$  的溶液并铺展到制膜系统的两个槽的水面上, 压膜速度为  $3 \text{ mm/min}$ 。在  $30 \text{ mN/m}$  恒定表面压下将 Y 型交替多层膜拉制到具有亲水表面的、尺寸为  $30 \text{ mm} \times 18 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的石英基板上。半花菁分子在基板上提时淀积, 拉膜速度为  $3 \text{ mm/min}$ ; 花生酸分子在基板下压时淀积, 拉膜速度为  $2 \text{ mm/min}$ 。在此条件下制备了完全相同的四块 24 双层 Y 型 DAEP/AA 交替多层膜, 即样品 A、B、C、D。实验时只保留一面的 LB 膜, 另一面在成膜后擦去。花生酸非活性层的加入, 不仅保证了半花菁多层膜的非中心对称结构, 而且改善了膜的有序性及稳定性, 整个淀积过程的转移比始终可以保持在  $1 \pm 0.05$  的范围内。

照射用紫外脉冲偏振光由一台 Quantel Nd·YAG 调 Q 激光器产生, 波长为  $355 \text{ nm}$ , 脉宽为  $10 \text{ ns}$ , 重复频率为  $10 \text{ Hz}$ , 能量约为  $1 \text{ mJ/pulse}$ 。光束垂直入射到样品上, 直径为  $8 \text{ mm}$ , 产生的光电场强度约为  $6 \times 10^{-5} \text{ V/m}$ 。照射时样品 B 的拉膜方向平行于光束的偏振方向, 而样品 C 的拉膜方向则垂直于光束的偏振方向。样品 D 加热采用上海实验仪器厂生产的温控电炉, 升至  $60^\circ\text{C}$  并保持  $20 \text{ min}$ , 然后自然冷却至室温。

偏振吸收在一台 Shimadzu UV-365 分光光度计上测得。用起偏器控制垂直入射光的偏振状态, 并用石英裸片作为参考基准。

二次谐波测量装置如图 2 所示。波长  $1.064 \mu\text{m}$ 、脉宽  $50 \text{ ps}$ 、重复频率  $10 \text{ Hz}$ 、能量约为  $1 \text{ mJ/pulse}$  的入射线偏振基频光由一台 Quantel Nd·YAG 锁模激光器产生。基频光入射角为  $45^\circ$ , 电场矢量在 YOZ 入射面内。样品可绕基板法向(Z)旋转, 通过旋转样品可测量二次谐波强度随方位角  $\Phi$  (样品的拉膜方向与入射面的夹角) 的变化关系,  $\Phi = 0^\circ$  对应于样品的拉膜方

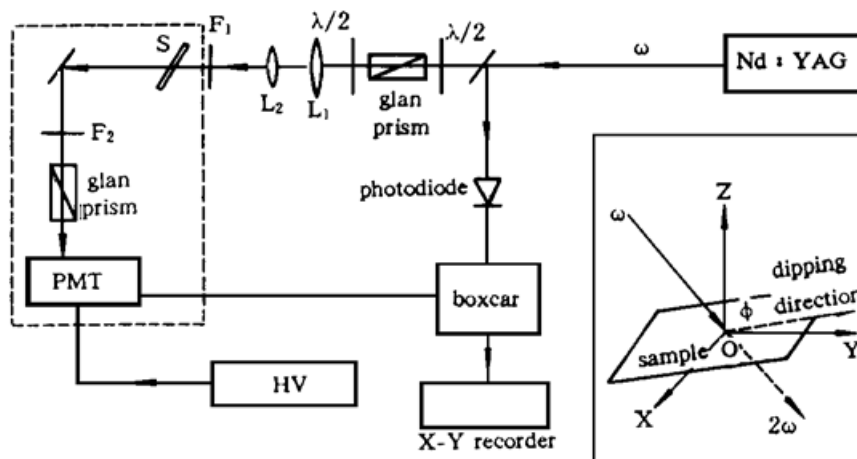


Fig. 2 Experimental setup for rotation-angle SHG measurement

\* 光谱纯 AA 直接购自上海第一试剂厂。

向在入射面内。基频光在样品上的直径约为 1 mm, 且在样品旋转时入射的区域保持不变。入射面内偏振的透射二次谐波由光电倍增管探测, 并经积分平均器由 X-Y 记录仪记录。Z-切割石英晶体被用作比较基准, 以消除由激光功率波动引起的测量误差。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 拉膜诱导的分子规则取向

图 3(a)、3(b)、3(c)、3(d) 分别给出了样品 A、B、C、D 在不同入射偏振状态下的紫外-可见吸收谱, 图中实线及虚线分别表示样品上的拉膜方向平行及垂直于起偏器方向的吸收谱。因为花生酸及石英基片在 350 nm~ 600 nm 范围内基本上是透明的, 测得的吸收直接反映了 LB 膜中 DAEP 分子在基板内的排列取向。定义线性各向异性参数(二向色性系数)  $R_L = A_{\parallel}/A_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$  及  $A_{\perp}$  分别为样品拉膜方向平行于和垂直于起偏器方向时的吸收曲线下的面积。

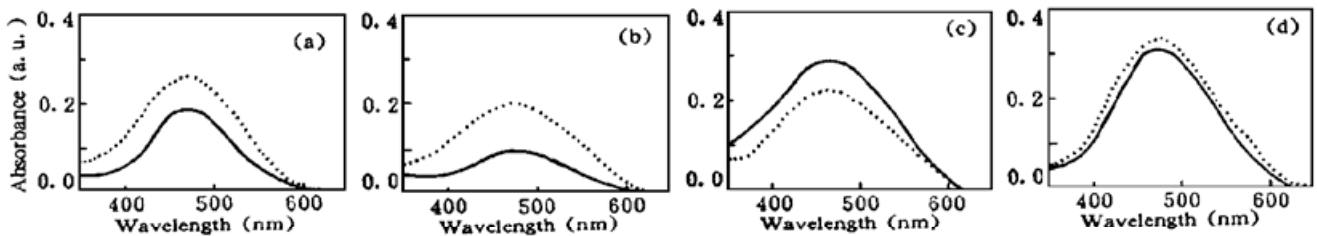


Fig. 3 Polarized absorption spectra of (a) Sample A, fresh; (b) Sample B, parallelly illuminated; (c) Sample C, perpendicularly illuminated; (d) Sample D, annealed

图 3(a) 为样品 A 的吸收谱, 量得  $R_L = 1.55 > 1$ , 表明了 DAEP 的发色团(跃迁电偶极子)轴向在某种程度上沿拉膜方向的规则取向。

图 4(a)、4(b)、4(c)、4(d) 分别给出了样品 A、B、C、D 在入射角为  $45^\circ$  时二次谐波强度  $I_{pp}(\Phi)$  随方位角  $\Phi$ (拉膜方向与入射面的夹角) 的变化关系, 强度  $I$  的下标中的第一个和第二个字母分别表示入射基频光及二次谐波电场的偏振方向。图中数据点与中心的距离正比于该方向的二次谐波强度。因为花生酸的  $\beta$  至少比 DAEP 小两个数量级, 上述结果直接反映了 DAEP 分子在交替多层膜中的排列对称性。

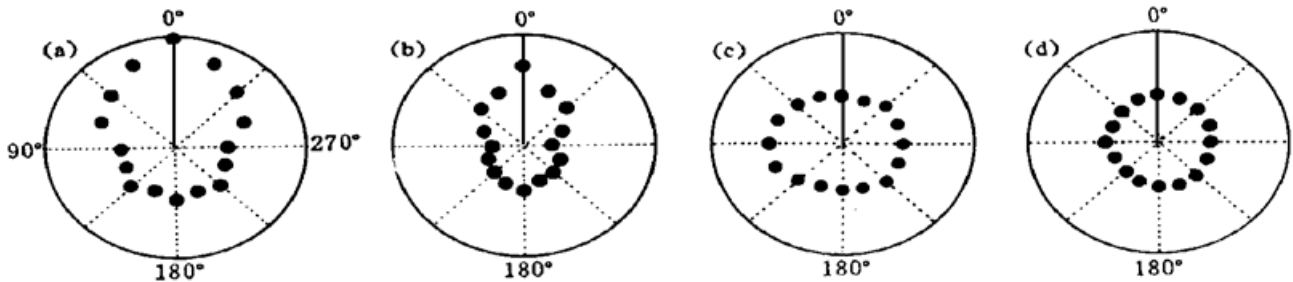


Fig. 4 Angular patterns of the p-in/p-out SHG intensity from (a) Sample A, fresh; (b) Sample B, parallelly illuminated; (c) Sample C, perpendicularly illuminated; (d) Sample D, annealed

图 4(a) 给出了样品 A 的谐波强度随  $\Phi$  的变化关系, 图中二次谐波强度显示出明显的各向异性。它具有沿拉膜方向的镜面对称性, 但并不具备中心对称性, 即  $I_{pp}(0^\circ) > I_{pp}(180^\circ)$ 。这是因为规则排列的分子不仅平行于拉膜方向, 而且具有相同的偶极矩指向, 导致平面内非

零的宏观极化分量。在不同方位角  $\Phi$  的测试条件下,这一平面极化分量与垂直极化分量具有不同的相对方向,导致二次谐波总强度的不同。例如  $\Phi = 0^\circ$  时,两者在 P 偏振方向投影具有相同的指向,导致较大的二次谐波强度;而  $\Phi = 180^\circ$  时正好相反,导致较小的二次谐波强度。

定义非线性各向异性参数  $R_{NL} = [I_{pp}(0^\circ) + I_{pp}(180^\circ)]/[I_{pp}(90^\circ) + I_{pp}(270^\circ)]$ , 从图 4(a) 测得  $R_{NL} = 1.78$ , 接近样品 A 的线性各向异性参数  $R_L(1.55)$ 。

### 3.2 光致分子重新取向

图 3(b) 为样品 B 经纳秒紫外偏振脉冲光照射 30 min 后的吸收谱,照射时样品 B 的拉膜方向平行于照射光的偏振矢量。对比图 3(a),经光电场偏振矢量平行于拉膜方向的紫外光照射后,线性各向异性参数  $R_L$  从 1.55 增加到 2.00,说明样品内 DAEP 分子沿拉膜方向的排列定向性得到增强。

图 4(b) 为样品 B 经光照后其二次谐波强度随  $\Phi$  的变化关系。从图 4(b) 可看出样品经偏振矢量平行于拉膜方向的光照射后,  $I_{pp}(0^\circ)$  和  $I_{pp}(180^\circ)$  相对增大,  $I_{pp}(90^\circ)$  和  $I_{pp}(270^\circ)$  相对减小,中心不对称性亦显著减小,  $R_{NL}$  从 1.57 增至 2.40。这证实了光照后样品内 DAEP 分子发色团轴向进一步趋向拉膜方向(即照射光偏振方向),导致非线性各向异性参数增加。

当光脉冲照射样品时,光电场诱导出感应偶极矩,其同光电场相互作用产生一力矩,使分子轴向沿光场偏振方向重新取向<sup>[11]</sup>。这种机制在光克尔效应中也起着主要的作用。

当照射光电场矢量垂直于样品的拉膜方向时,样品中的 DAEP 分子轴向同样趋向于光电场的偏振方向,使 DAEP 分子轴向沿拉膜方向的规则取向削弱甚至反转。本文的线性数据和非线性数据都证实了这一情况。图 3(c) 为样品 C 经偏振矢量垂直于样品的拉膜方向的紫外光照射后的吸收谱,其线性各向异性参数  $R_L = 0.77 < 1$ ,表示 DAEP 分子沿拉膜方向的垂直方向(光场偏振方向)规则取向。图 4(c) 显示了样品 C 经紫外光照射后,其二次谐波强度最大值位于  $\Phi = 0^\circ$  和  $\Phi = 270^\circ$ ,非线性各向异性参数  $R_{NL}$  从 1.55 减小到 0.81。

实验还发现样品 B 和样品 C 经光照后其二次谐波强度平均值明显减小。紫外脉冲激光照射半花菁 LB 多层膜时可促使 H-聚集程度的增强<sup>[12]</sup>,使吸收峰兰移,从而导致二次谐波强度由于  $\beta$  去共振效应而减小<sup>[13]</sup>。图 3(b)、3(c) 对比图 3(a) 吸收谱的轻微的兰移(5 nm)表明观测到的二次谐波下降可能是由于光照时 H-聚集体的聚集程度增强所导致。

通过用纳秒脉冲能有效地控制分子的重新取向,由此可推断交替 LB 多层膜中半花菁分子的重新取向响应时间应小于 10 ns。本文的结果不同于文献[14]所述。他们认为当光照射时分子应重新取向为偶极矩垂直于光电场偏振矢量以减小相互作用,这一断言与本文的实验结果不符。

### 3.3 热致无序化及 H-聚集体分解

图 3(d) 为加热后的样品 D 的紫外-可见吸收谱,与图 3(a) 样品 A 的吸收谱相比,由于高温下分子热运动加剧,平面内分子的排列趋向于无序化,使经过加热的样品内半花菁分子的排列定向性大为减弱 ( $R_L = 1.08$ )。图 4(d) 为加热后的样品 D 的二次谐波强度随  $\Phi$  的变化关系,清楚地显示了  $I_{pp}(\Phi)$  近似为一常量,  $R_{NL} = 1.04$ ,说明样品已基本变为平面内各向同性,同线性数据相一致。

Kajikawa 等<sup>[15]</sup>用反射二次谐波、吸收及小角度 X-射线散射等方法证实了当加热到  $70^\circ\text{C}$  时 LB 膜中半花菁分子和花生酸分子结构不会有大的变化。因此样品 D 加热到  $60^\circ\text{C}$  时不会被损坏。这也可以通过比较加热前和加热后样品的颜色、形貌、吸收谱等得以证实。

对比于样品 A 的吸收谱可看出, 吸收峰从 475 nm(图 3(a)) 红移至 485 nm(图 3(d))。这可解释为 LB 多层膜中半花菁分子形成的 H-聚集体在加热时由于分子热运动加剧而分解, 导致吸收峰红移。

H-聚集体分解使二次谐波强度增大<sup>[14]</sup>, 另一方面加热过程使分子排列无序化, 即平面内极化分量消失甚至法向极化分量的减小导致宏观二次谐波强度的减小。将图 3(d) 与图 3(a) 比较, 实测的谐波强度在样品加热后约减小一倍左右, 证实了无序化效应在这里起着主要作用。

分别对比样品 A、B、C、D 的线性各向异性参数  $R_L$  和非线性各向异性参数  $R_{NL}$  可知, 两种表征方法的结果是完全一致的。

**结 论** 本文用光学线性(偏振紫外-可见吸收)和非线性(旋转样品二次谐波)方法研究了 Y 型半花菁/花生酸交替 LB 多层膜在纳秒偏振紫外脉冲激光照射和加热下的半花菁分子在基板平面内的重新取向。偏振脉冲光可使半花菁分子长轴转向光场偏振方向; 这种分子重新取向的响应时间小于 10 ns; 加热使各向异性基本消失及二次谐波强度平均值显著减小。

### 参 考 文 献

- [1] G. Khanarian, Langmuir-Blodgett films and nonlinear optics. *Thin Solid Films*, 1987, **152**(1, 2) : 265~ 274
- [2] P. N. Prasad, Nonlinear optical effects in thin organic polymeric films. *Thin Solid Films*, 1987, **152**(1, 2) : 275~ 285
- [3] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky *et al.*, Second-harmonic generation in mixed hemicyanine: fatty-acid Langmuir-Blodgett monolayers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(6) : 950~ 955
- [4] L. M. Hayden, B. L. Anderson, J. Y. S. Lam *et al.*, Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett films of hemicyanine-poly (octadecyl-methacrylate) and hemicyanine-benenic acid. *Thin Solid Films*, 1988, **160** : 379~ 388
- [5] G. J. Ashwell, E. J. C. Dawnay, A. P. Kuczynski *et al.*, The highest observed second harmonic intensity from a multilayered Langmuir-Blodgett film structure. *Proc. SPIE*, 1990, **1361** : 589~ 598
- [6] 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
- [7] K. Hiltrop, H. Stegemyer, Contact angles and alignment of liquid crystals on lecithin monolayers. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 1978, **49**(2) : 61~ 65
- [8] Y. M. Zhu, Z. H. Lu, X. B. Jia *et al.*, Anchoring transition of liquid crystals on crown ether monolayers. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(16) : 2573~ 2576
- [9] Ch. Bosshard, M. Florsheimer, M. Kupfer *et al.*, Cerenkov-type phase-matched second harmonic generation in DCANP Langmuir-Blodgett film waveguides. *Opt. Comm.*, 1991, **85**(2, 3) : 247~ 253
- [10] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky *et al.*, Observation of second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett multilayers of a hemicyanine. *Thin solid films*, 1985, **132**(1~ 4) : 101~ 112
- [11] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, New York, 1984, chap. 11 : 196
- [12] Y. Unuma, A. Miyata, Light-induced molecular orientation in Langmuir-blodgett films of spiropyran. *Thin Solid Films*, 1989, **179** : 497~ 502
- [13] K. Han, S. H. Ma, X. Z. Lu, Uv-visible absorption and second harmonic generation investigations on the H-aggregation in Langmuir-Blodgett monolayers deposited under different conditions. *Opt. Comm.*, 1995, **118**(1, 2) : 74~ 78
- [14] O. A. Aktsipetrov, E. D. Mishina, T. V. Murzina *et al.*, The photoinduced anisotropy of second harmonic generation in monolayered Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1995, **256** : 176~ 181
- [15] K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe *et al.*, Temperature dependence of molecular orientation and hyperpolarizability in hemicyanine LB films studied by second-harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29** (5) : 913~ 917

## Study on Photoinduced Optical Anisotropy in Hemicyanine Langmuir-Blodgett Multilayers

Zhou Guangpeng    Han Kui    Xu Jianhua    Lu Xingze

*(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)*

(Received 15 June 1996)

**Abstract** Photoinduced optical anisotropy in Y-type interleaving hemicyanine/arachidic acid Langmuir-Blodgett multilayers has been investigated by optical linear and nonlinear measurements. Under illumination of a polarized UV nanosecond laser beam, the hemicyanine molecules would reorient and align their chromophore axes along the direction of the UV beam polarization. Thermal-isotropic process was accompanied by dissociation of the H-aggregate in the hemicyanine LB multilayers.

**Key words** Langmuir-Blodgett multilayers, second harmonic generation, hemicyanine, anisotropy.