

LB 膜的各向异性与二次谐波超平方增长

韩 奎 陆兴泽 周广朋 徐建华 马世红 王文澄

(三束材料改性国家重点实验室与激光物理研究室

复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 用偏振紫外-可见吸收及旋转样品二次谐波方法研究了半花菁/花生酸 Y 型交替 LB 多层膜中由垂直浸渍过程诱导和层间相互作用增强的分子在基板平面内的定向排列。提出并证实了随层数增长的平面内附加偶极矩导致光学二次谐波强度随 LB 膜厚度的超平方增长关系。

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

1 引 言

利用有机材料在设计合成上的灵活性和多样性, Langmuir-Blodgett (LB) 技术被用于制备具有各种特定功能、厚度可控、高度有序的有机二维类晶系统, 可望在分子电子学、非线性光学、传感器等方面得到广泛的应用^[1~3]。半花菁染料因其极高的超分子极化率 β (约 10^{-28} esu $\sim 10^{-27}$ esu) 及较好的成膜性能, 而成为近年来人们研究的热点。光学非线性 LB 膜的倍频性能取决于分子中电子给体与受体的选择^[4], 膜中分子聚集种类和程度^[5]以及分子的排列方式等。

半花菁分子的发色团具有简单的准一维构形并可在水面或基板上形成直立(而非平卧)的排列。人们通常假定这类分子的三阶张量 β 主要由单一的沿分子发色团轴向的非零分量 β_{zzz} 所决定, 以及 LB 膜中分子轴向在基板平面内的投影是随机分布的, 从而由二次谐波强度的测量推知 β_{zzz} 及分子轴向与基板法向间的平均倾角 ψ ^[6]。这一简单模型完全忽略了样品制备过程(单层膜从水面向基板转移, 即浸渍或拉膜过程)中的流体动力学特性, 因而可能引起较大的测量与计算误差。事实上, 拉膜过程引起的显著的各向异性在许多情形中足以影响或修正现有的理论、概念和测试方法。另一方面, 垂直浸渍法导致的某种程度上分子沿拉膜方向的规则取向(各向异性)这一现象本身在诸多领域具有重要的应用背景。例如, 它可以被用于制备控制液晶定向排列的引导膜^[7, 8], 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^[9]。因此, 这一课题的研究既具有重要的理论意义, 又兼有广泛的实用价值。

本文从实验上表征了半花菁多层膜光学线性(吸收)及非线性(二次谐波产生)的各向异性特征; 指出并证实了多层 LB 膜层间相互作用将增强分子沿拉膜方向定向排列的趋向, 从而

导致二次谐波强度随层数的超平方增长现象,提出了观察或实现这种超平方增长的可能途径。

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]氢溴酸吡啶啉, (以下简称为 DAEP) 的分子结构如图 1 所示。垫衬材料为花生酸($C_{19}H_{39}COOH$ 以下简称为 AA)。DAEP 系仿照 Girling 等人的方法合成^[10], 光谱纯 AA 则直接购自上海第一试剂厂。

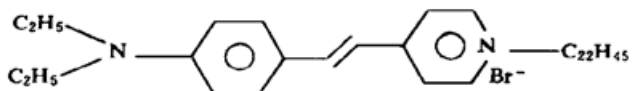


Fig. 1 Molecular structure of the hemicyanine dye (DAEP)

LB 膜的制备是在芬兰造 KSV5000 双槽制膜系统上完成。亚相为 20 °C 的二次蒸馏的去离子水, 加入 3×10^{-4} mol/l 的 $CdCl_2$ 使保持 5.8~6.0 的酸碱度(pH)。将半花菁与花生酸各配制成 10^{-3} mol/l 的氯仿溶液并铺展到系统的两个槽的水面上。压膜速度为 3 mm/min, 分别以 3 mm/min(DAEP, 基板上提时淀积) 及 2 mm/min(花生酸, 基板下压时淀积) 的淀积速度在恒定表面压为 30 mN/m 下制备 Y 型交替多层膜。石英基板处理成亲水表面, 尺寸为 30 mm × 18 mm × 2 mm。制备了四块半花菁与花生酸的 Y 型多层膜, 分别为 6、12、24、36 双层, 对应于样品 A、B、C、D。在实验时只保留一面的 LB 膜, 另一面在制成后擦去。花生酸的加入, 不仅保证了样品的非中心对称结构及非零的宏观二阶非线性极化, 而且大大改善了多层 LB 膜的结构及稳定性。整个淀积过程的转移比始终可保持在 1 ± 0.05 范围内。

偏振吸收谱在一台日本造 Shimadzu UV-365 分光光度计上测量。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(SHG)的测量装置如图 2 所示。波长 1.064 μm 、脉宽 40 ps、重复频率 10 Hz、能量约 1 mJ/pulse 的入射基频光由一台 Quantel Nd:YAG 激光器产生。入射角为 $\theta = 30^\circ$ 或 45° , 样品可绕基板法向旋转, 但光束在样品上的照射区域必须保持不变。透射二次谐波信号由光电倍增管及积分平均器探测并记录。Z-切割石英晶体被用作比较基准, 以便消除由激光功率波动引起的测量误差。

二次谐波(SHG)的测量装置如图 2 所示。波长 1.064 μm 、脉宽 40 ps、重复频率 10 Hz、能量约 1 mJ/pulse 的入射基频光由一台 Quantel Nd:YAG 激光器产生。入射角为 $\theta = 30^\circ$ 或 45° , 样品可绕基板法向旋转, 但光束在样品上的照射区域必须保持不变。透射二次谐波信号由光电倍增管及积分平均器探测并记录。Z-切割石英晶体被用作比较基准, 以便消除由激光功率波动引起的测量误差。

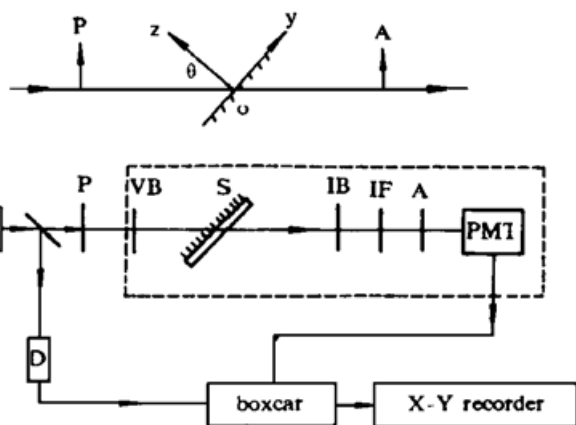


Fig. 2 The experimental setup for rotation-angle SHG measurements

P: polarizer; A: analyzer; S: sample; VB: visible light blocking filter; IB, infrared light blocking filter; IF: 532 nm interference filter; D: photodiode

3 结果与讨论

3.1 拉膜诱导的各向异性

图 3 给出了样品 D(36 双层) 在不同入射偏振状态下的紫外-可见吸收谱, 图中虚线及实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。测得样品 D 的二向色性系数(平行及垂直入射光偏振态时吸收曲线下的面积之比) $r_L \equiv A_{\parallel} : A_{\perp} = 1.66 > 1$, 证实了 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, 也就是说 DAEP 分子长轴有优先沿拉膜方向取向的趋势。

图 4 给出了样品 D 在入射角为 45° 时二次谐波强度 I_{pp} 随方位角 Φ (拉膜方向与入射面的夹角) 的变化关系, 这里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谐波强度。因为花生酸的 β 至少比 DAEP 小两个数量级, 上述结果直接反映了 DAEP 分子在多层膜中的排列对称性。图中二次谐波强度不仅显示出明显的各向异性, 而且是非中心对称的, 它仅具有沿拉膜方向的镜面对称性, 其长轴位于 $\Phi = 0^\circ$ 。

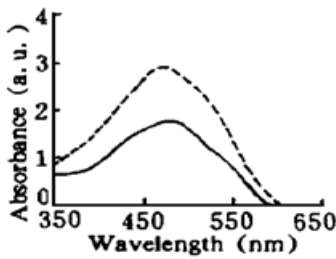


Fig. 3 The polarized absorption spectra of the sample D. The solid line and broken line represent the spectra measured with the incident electric field perpendicular and parallel to the dipping direction, respectively

根据二次谐波的经典理论^[11], 可将每个 DAEP 分子当作一个分子发色团轴向上的一维非谐(非线性)振子, 在频率为 ω 的入射光电场驱动下作强迫振动, 它在透射方向上的辐射场的偏振应具有与谐振子电偶极矩相同的取向^[12]。取坐标如图 2 的插图所示, DAEP 分子的平均偶极矩可写作

$$\mathbf{d} = d_h(\sin \Phi \mathbf{x} + \cos \Phi \mathbf{y}) + d_z \mathbf{z} \tag{1}$$

此处 d_h 、 d_z 分别为分子偶极矩在基板平面内分量平均值及 z 方向分量。在一级近似下 d_z 为常数, $d_h = 0$ (各向同性), 而 $d_h \neq 0$ 则反映了分子沿拉膜方向的规则排列。由光学的偏振投影关系不难写出测得的二次谐波强度应为

$$I \propto |(\mathbf{P} \cdot \mathbf{d}_0)(\mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{A})|^2 \tag{2}$$

式中 \mathbf{P} 、 \mathbf{A} 、 \mathbf{d}_0 分别为起偏器、检偏器及 DAEP 分子平均偶极矩方向的单位矢量。对于 pp 组态: $\mathbf{P} = \mathbf{A} = \cos \theta \mathbf{y} + \sin \theta \mathbf{z}$, 因此

$$I_{pp} \propto [(d_h \cos \theta) \cos \Phi + d_z \sin \theta]^4 \tag{3}$$

在二次谐波强度与方位角关系的公式(3)中, 第一项包含因子 $\cos \Phi$ 为各向异性项, 各向异性程度随着偶极矩平面内的分量 d_h 的增大(或入射角的减小)而增强。第二项是与 Φ 无关的“偏置项”, 它的存在导致 $I_{pp}(\Phi)$ 的非中心对称构形, 即 $I_{pp}(0^\circ) > I_{pp}(180^\circ)$, 其中心不对称程度随着偶极矩法向分量 d_z 的增大(或入射角的增大)而增强。如果 $d_h = 0$ 则 I_{pp} 变成各向同性。如果 $d_z = 0$, 图 4 将变成中心反演对称, 正如 Kajikawa 研究部花菁(发色团长轴平行于基板

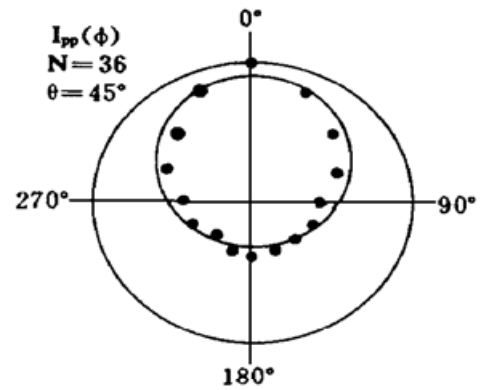


Fig. 4 Angular dependence of the SHG intensity I_{pp} from the sample D. The solid line represent the calculated SHG pattern

平面) LB 膜所得的结果那样^[13, 14]。

在本文的情况下, 由于半花菁发色团长轴不在基板平面内以及拉膜造成的半花菁分子沿拉膜方向的优先取向, 使 d_h 、 d_z 均不为零。当方位角 Φ 不同(例如 0° 或 180°) 时分子偶极矩的法向分量 d_z 与平面内分量 d_h 在 p 方向的投影具有不同的相对状态(相长或相消), 造成了二次谐波强度的非中心对称结构, 即 $I_{pp}(\Phi = 0^\circ) > I_{pp}(\Phi = 180^\circ)$ 。图 4 的测量结果完全证实了这一点。定义 $\Delta = (d_z/d_h) \tan \theta$, 它代表(3) 式中两项的相对大小, 从(3) 式通过拟合二次谐波数据可以得到 $\Delta = 7.2$ 。利用这一数据和(3) 式的计算结果如图 4 实线所示, 它们重现了实验结果的主要特征。

3.2 层间作用增强的各向异性

测得了不同双层数 N 的样品在两种入射偏振状态下的紫外-可见吸收谱, 并且得到了当样品双层数 $N = 6, 12, 24, 36$ 时的线性各向异性参数(二向色性系数) $r_L = 1.10, 1.24, 1.55, 1.66$, 如图 5 中实圆点表示。

另外也测出了四块样品在入射角为 45° 和 30° 时的 $I_{pp}(\Phi)$ 。定义非线性各向异性参数 $r_{NL} = [I_{pp}(\Phi = 0^\circ)/I_{pp}(\Phi = 180^\circ)]^{2\theta}$ 。对应于样品 A、B、C、D, 在入射角为 45° 时测得 $r_{NL} = 1.07, 1.22, 1.48, 1.77$, 如图 5 中的方点所表示, 在入射角为 30° 时测得 $r_{NL} = 1.06, 1.26, 1.46, 1.68$, 如图 5 中三角点所表示。

从图 5 可以看到随着双层数的增加, r_L 和 r_{NL} 都单调增大, 且存在近似关系 $r_{NL} = r_L$ 。这表明了这种为拉膜过程所诱导、为层间相互作用所增强的分子在平面内的有序排列可以用光学线性(吸收) 和非线性(二次谐波) 方法定量地表征, 两种表征结果具有高度的一致性。这可从图 5 中不同 N 处 r_{NL} 与 r_L 均非常接近这一事实得到证明。

层间诱导各向异性增强效应是因为多层膜中各层分子的成膜条件各不相同: 第一层分子是在各向同性的石英基板上淀积, 拉膜过程导致了该层分子在基板上沿拉膜方向某种程度的规则取向(各向异性); 第二层分子是在各向异性的“基板”(第一层分子及石英基板) 上淀积, 由于“基板”的各向异性取向与拉膜过程一致使得拉膜过程诱导的各向异性更为显著; 而第 n 层分子则是在各向异性的第 $n - 1$ 到第一层及石英基板上淀积, 结果导致更强的各向异性。这一机制不仅解释了图 5 所显示的各向异性程度随膜厚的增加而增强, 而且说明了为什么多层 LB 膜的性质一般显著地不同于相同成分的 LB 单层膜^[10]。

3.3 二次谐波强度随膜厚的超平方增长

根据非线性光学的二次谐波理论, 理想排列的多层 LB 膜透射二次谐波的强度应与膜厚的平方成正比, 即双层数的平方成正比。二次谐波强度随膜厚的平方增长, 成为多年来人们判定多层膜理想结构的标准, 以及研制实用波导型倍频器件追求的目标。

事实上, 随着 LB 膜层数的增加, 较低的转移比及膜内分子有序性的变差使得二次谐波强度随膜厚的增长比平方增长来得慢(亚平方增长)。另一方面, 由于拉膜诱导的分子沿拉膜方向的优先取向, 产生了一个附加的偶极矩 d_h , 当 LB 膜双层数增大时, 层间相互作用导致

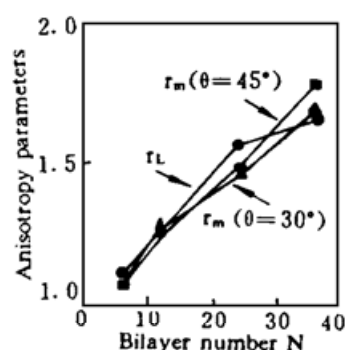


Fig. 5 The linear anisotropy parameter r_L (solid dots) and nonlinear anisotropy parameter r_{NL} (solid squares measured at $\theta = 45^\circ$ and triangles measured at $\theta = 30^\circ$) vs the bilayer number N

d_h 增大, 从而可能对宏观二次谐波产生正面影响。LB 膜二次谐波强度与膜厚的关系应当是上述两种效应相互竞争的结果。在一定的组态下, 这种附加影响可能克服上述二次谐波增长变慢的效应而导致二次谐波强度的超平方增长。例如对 I_{pp} 而言, (3) 式表明: 当 $\Phi = 0^\circ$ 或 N 较大(从而 d_h 较大时), 式中各向异性项将增大从而使 I_{pp} 随 N 的增长变快。另一方面, 因为 (3) 式中第二项占据主导地位, θ 的增大($\sin \theta$ 增大) 也可以使 I_{pp} 随 N 的增大变快。换言之, 超平方增长最可能在 $\Phi = 0^\circ$ 、较大的 N 及较大的 θ 的情况中实现。

图 6 和图 7 分别代表在入射角为 45° 和 30° 时 LB 膜的透射二次谐波强度的平方根 $\sqrt{I_{pp}}$ 与多层膜的双层数的关系, 其中空心圆点和实心圆点分别代表 $\Phi = 0^\circ$ 和 $\Phi = 90^\circ$ 的测量值, 它们分别与各自连接 $N = 6$ 数据点与坐标原点的直线(实直线, 虚直线) 相比较。图中清楚地显示了 $\sqrt{I_{pp}}$ 随 N 的超线性增长, 即 I_{pp} 随 N 的超平方增长, 这种超平方关系具有下列特征: 1) $\Phi = 0^\circ$ 比 $\Phi = 90^\circ$ 明显; 2) $\theta = 45^\circ$ 比 $\theta = 30^\circ$ 明显; 3) N 较大时, 较为明显, 完全与上述预言相符合。

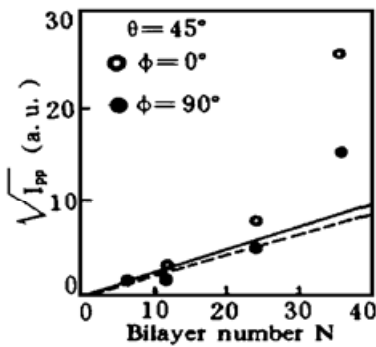


Fig. 6 The square root of the SHG intensity $\sqrt{I_{pp}}$ from the hemicyanine multilayer samples measured at $\theta = 45^\circ$ and $\varphi = 0^\circ$ (circle dots, compared with the solid line) or $\varphi = 90^\circ$ (solid dots, compared with the broken line) vs bilayer number N

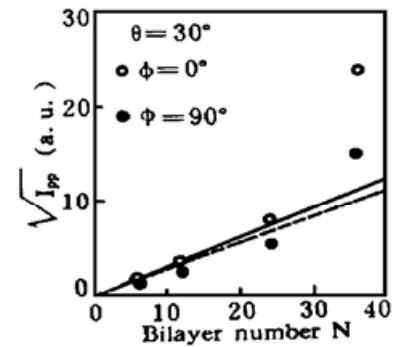


Fig. 7 The square root of the SHG intensity $\sqrt{I_{pp}}$ from the hemicyanine multilayer samples measured at $\theta = 30^\circ$ and $\varphi = 0^\circ$ (circle dots, compared with the solid line) or $\varphi = 90^\circ$ (solid dots, compared with the broken line) vs bilayer number N

结 论 利用线性(偏振吸收)光谱和非线性(旋转样品二次谐波)的测量技术表征了半花菁与花生酸的交替 Y 型多层 LB 膜中拉膜诱导的半花菁分子排列的各向异性。这种各向异性随着层数的增加而单调增大。提出并从实验上证实了平面内沿拉膜方向的附加偶极矩导致二次谐波强度随层数增加而超平方地增长, 这种超平方关系在 $I_{pp}(\Phi = 0^\circ)$ 组态及较大入射角下, 样品膜厚较大时更为明显。

参 考 文 献

- [1] R. H. Tredgold, The physics of Langmuir-Blodgett films. *Repts. Prog in Phys.*, 1987, **50**(12): 1609~1656
- [2] G. Khanarian, Langmuir-Blodgett films and nonlinear optics. *Thin Solid Films*, 1987, **152**(1, 2): 265~ 274
- [3] P. N. Prasad, Nonlinear optical effects in thin organic polymeric films. *Thin Solid Films*, 1987, **152**(1, 2): 275~ 285
- [4] Shihong Ma, Xingze Lu, Jiabiao Zheng *et al.*, Structural and optical non-linear characters of hemicyanine derivatives in Langmuir-Blodgett monolayers. *Thin Solid Films*, 1995, **254**(1, 2): 263~ 267
- [5] 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
- [6] Y. R. Shen, Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature*, 1989, **337**: 519~ 525
- [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] Yangming Zhu, Zuhong 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. Commun.*, 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] A. Yariv, *Introduction to Optical Electronics*, New York, Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1971, chapter 8, 178
- [12] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1975, chapter 9, 395, equation (9.19)
- [13] K. Kajikawa, H. Taketoe, A. Fukuda, Noncentrosymmetric structure of merocyanine J-aggregate assembly studied by second harmonic generation. *Japan J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(8B): L1525~ L1528
- [14] K. Kajikawa, H. Taketoe, A. Fukuda, Orientational structure of noncentrosymmetric domain of merocyanine J-aggregates studied by surface second harmonic generation. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **205**(2, 3): 225 ~ 228

Azimuthal Anisotropy and Second Harmonic Generation Super-Quadratic Enhancement in Optical Nonlinear LB Films

Han Kui Lu Xingze Zhou Guangpeng Xu Jianhua

Ma Shihong Wang Wencheng

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

(Received 8 May 1996)

Abstract The in-plane molecular alignment in Y-type Langmuir-Blodgett multilayers of a hemicyanine dye (DAEP) interleaved with inert material arachidic acid (AA) due to dipping-induction and interlayer interactions was demonstrated by polarized UV-visible absorption and rotation-angle second harmonic generation techniques. We gave the first direct evidence for a super-quadratic enhancement of the second harmonic intensities with increasing film thickness due to the additional in-plane polarization.

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