

半花菁/氮冠(醚)交替 LB 多层膜的 二阶光学非线性性质*

马世红 陆兴泽 王恭明 王文澄

(三束材料改性国家重点实验室, 激光物理研究室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 对一种新型的、具有双脂链的盘状非活性分子氮冠(醚)(NC)LB 膜进行了表征。小角 X 射线衍射(SAXD)结果表明: 纯 NC 分子可以形成非常好的 LB 膜有序结构。将它与活性分子半花菁(DAEP)制备成 Y 型交替多层膜, 由于半花菁分子的单脂链(长尾)可以镶嵌在 NC 分子的双脂链之间, 改善了多层膜的结构有序性及稳定性, 从而得到二次谐波强度随层数的变化在 1~ 116 双层范围内显示出较理想的平方关系。通过二次谐波的测量, 推出 DAEP 的二阶非线性系数 $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 18 \text{ pMV}^{-1}$ (或 $4.4 \times 10^{-8} \text{ esu}$)。

关键词 二阶光学非线性, LB 多层膜, 氮冠(醚), 半花菁。

1 引 言

非中心对称结构是二阶非线性光学器件的基本要求之一^[1, 2]。对于有机两亲类光学活性分子而言, 使用能够在分子尺度上实现有序组装的 Langmuir-Blodgett(LB)技术, 将光学非线性活性材料(如半花菁)与非活性隔层材料(如脂肪酸)交替制成 Y 型多层膜^[3, 4], 就可以制备出具有稳定而非中心对称结构的多层膜。但是, 由于膜的有序性欠佳以及拉膜过程较低的转移比, 多层膜的二次谐波强度随层数的增长往往难以达到理论所预期的平方关系, 难以制备具有足够厚度的实用 LB 膜(例如, 波导型二次谐波器件需要 100~ 200 双层厚的 LB 膜)。因此, 光学非活性隔层材料的性质、成膜性能及其与活性材料相互作用的规律就成为 LB 膜在非线性光学中的应用需要迫切解决的课题之一。大多数的工作常常把注意力集中在选择具有较大二阶非线性极化率 β 和 LB 成膜性能好的光学活性分子上, 而致力于选择适当的非活性隔层分子的工作却极少。

本文报道了一种具有双脂肪链的盘状分子隔层材料, 1, 10-双十八烷酰-4, 6, 13, 15-四烯-18-氮冠(醚)-6(简称 NC)。它与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]氢溴酸吡啶喹, 简称 DAEP)配合可以制备出层数高达 116 双层的交替 Y 型 LB 多层膜, 其二次谐波强度随层数的增加显示出理想的平方关系。通过测量 DAEP/NC 交替 Y 型 LB 多层膜的二次谐波信号, 可以推算出 DAEP 分子的二阶非线性系数。

* 国家自然科学基金、863 高技术项目、上海市自然科学基金和复旦大学校内青年科研基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 7 月 13 日; 收到修改稿日期: 1996 年 11 月 14 日

2 实 验

两性半花菁和双脂链隔层(inert)材料 NC 的化学结构如图 1 所示。DAEP 染料由本实验室合成^[5], 隔层材料 NC 由中国科学院兰州化学物理研究所合成和提供的。

将 DAEP 和 NC 的 10^{-3} M 的氯仿溶液, 分别铺展到芬兰制造的 KSV 5000 型制膜系统的两个槽的亚相表面; 所用亚相为二次蒸馏去离子水, 温度控制在 20°C ; 待氯仿溶剂充分挥发后, 即可测量表面压力-面积(π -A)等温线, 压膜速率控制在 $0.0015\text{ nm}^2\text{ mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$ 。为制备用于测量 X 光小角衍射的 LB 膜样品, 需要在纯水中加入少量(浓度约为 10^{-4} M)分析纯的 CdCl_2 , 以保证样品具有一定的散射中心, 便于测量信号。Y 型交替多层膜淀积在亲水型的玻璃基片表面, 在制膜过程中表面压力由计算机控制稳定在 30 mN/m ; 首先, 将 DADP 分子以 3 mm/min 的速率向上淀积, 然后再将 NC 分子以 2 mm/min 的速率向下沉积, 并让这种过程重复进行多次, 直到 232 层(即 116 双层)为止。

X 光小角衍射图样在日本产 Rigaku D/max-RB 系列 X 光衍射仪上测量。使用 Cu 靶的 K_{α} 线($\lambda = 0.15406\text{ nm}$)及石墨单射器。狭缝 $DS = 1.0$, $RS = 0.3$, $SS = 1$, 管压 40 kV , 管流 $80\sim 100\text{ mA}$, 扫描速度 $0.25^{\circ}/\text{min}$ 。测量范围 $2\theta = 0.5\sim 10^{\circ}$ 。

透射二次谐波测量装置如图 2 所示。p-偏振的 1.064 mm 的入射光束取自 Nd:YAG 激光器(脉宽为 40 ps , 重复频率为 10 Hz , 能量约为 2 mJ/pulse); 一对格兰棱镜和半波片分别用于控制光强和入射光的偏振态。LB 膜样品置于可绕垂直轴旋转的样品台上, 以改变入射角度。光电倍增管前面依次放置着 532 nm 干涉滤光片及隔热玻璃, 目的是为了保证仅有透射的 p 偏振的二次谐波信号进入到光电倍增管; 所接收的信号经 BOXCAR 积分和平均后, 用 X-Y 记录仪记录。用 Z 切割的石英楔片代替样品^[6], 并记录其透射的二次谐波信号作为参考标准; 然后, 将 LB 膜样品的二次谐波信号用石英参考标准进行归一化就可以消除激光能量波动等原因造成的系统误差。

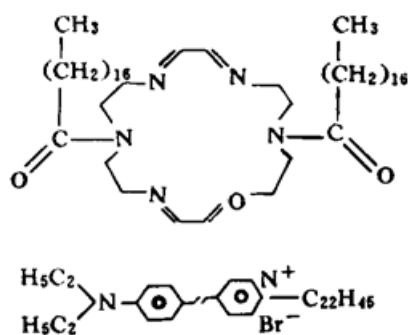


Fig. 1 Molecular structure of (a) 1, 10-bis(heptyl)-4, 6, 13, 15-tetraene-18-nitrogencrown-6 (NC); (b) E-N-docosyl-4-[2-(4-diethylaminophenyl)-ethenyl] pyridinium bromide (DAEP)

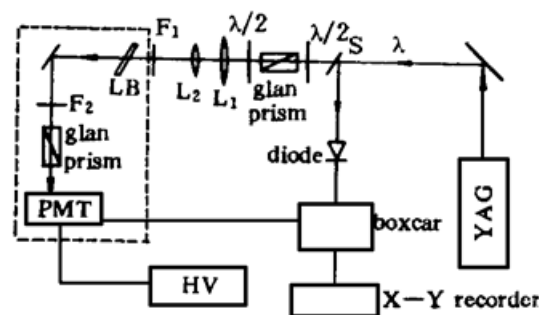


Fig. 2 The experimental set-up for transmitted SHG measurements. S, beam splitter; L1 and L2, condensing lens; F1, filter; LB, samples; F2, 532 nm interference filter; PMT, photomultiplier

3 结果与讨论

3.1 NC 的 LB 膜结构表征

图 3 给出了温度为 20°C 时, 纯 DAEP 和 NC 分子的压缩等温线。NC 分子的等温线清楚

地显示出三相结构(即固相、液相和气相);在其固相区域内,NC 分子的等温线相当陡峭,这表示:在空气-水界面上,其分子能形成相当好的有序排列结构;当保持挡板在朗缪尔(Langmuir)槽上的位置不变时,其表面压力非常稳定。DAEP 分子的等温线显示出单相结构(液相)以及较低的曲线斜率,因此,纯 DAEP 分子较难形成高度有序的、稳定性较好的 LB 多层膜。

用 X 光小角衍射法表征了 NC 样品的 LB 多层膜结构。图 4 为其 35 层 Z 型 LB 膜小角 X 光衍射图样,在 $2\theta = 1 \sim 20^\circ$ 的范围内至少可以观察到 11 级较强的衍射峰,利用布拉格(Bragg)公式 $2d \sin \theta = m\lambda$ ($m = 1, 2, 3, \dots$ 整数),可以通过这些衍射峰所对应的入射角 θ 、级次 m ,推算出 LB 膜结构的周期厚度 d 。由图 4 可以看出:NC 分子 LB 膜的 X 光小角衍射图样与花生酸镉的非常类似^[7]。证明了 NC 分子在 LB 膜中的规则有序排列具有一定的周期结构。

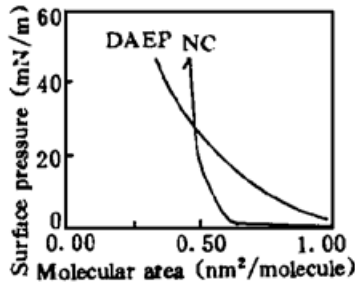


Fig. 3 Measured compressional isotherms of NC and DAEP at 20°C

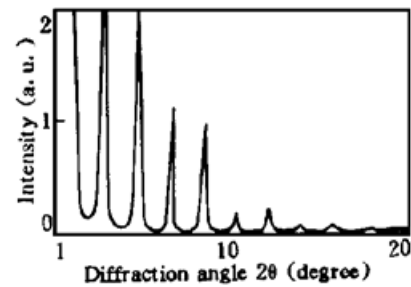


Fig. 4 Small-angle X-ray diffraction pattern of pure NC multilayers

3.2 二次谐波强度与 LB 膜层数的关系

通过测量单分子层膜的二次谐波信号发现:纯 NC 分子的二阶非线性极化率 β 值小于 $3.7 \times 10^{-51} \text{ cm}^3 \text{ V}^{-2}$ (或 10^{-30} esu , $1 \text{ cm}^3 \text{ V}^{-2} = 27 \times 10^{19} \text{ esu}$),与 DAEP 分子的二阶非线性极化率 $\beta = 1.3 \times 10^{-48} \text{ cm}^3 \text{ V}^{-2}$ (或 $3.5 \times 10^{-28} \text{ esu}$) 相比^[5],前者可以忽略不计。因此,可以认为交替多层膜的 $\chi^{(2)}$ 仅仅来自于 DAEP 分子的贡献。

二次谐波强度可由下式给出:

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{c^3 \epsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} (I_{\omega})^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (1)$$

式中 $\text{sinc } x$ 表示 $\sin x/x$, L 为光在样品中的光程, d_{eff} 为有效光学二阶非线性极化系数, n_{ω} 和 $n_{2\omega}$ 分别为基频光和倍频光的折射率, c 为光在真空中的速度, ϵ_0 为真空中的介电常数,而 $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ 为基频波矢 k_{ω} 和倍频波矢 $k_{2\omega}$ 的相位失配因子。由(1)式可知,如果多层膜中的分子形成非常完美的有序排列结构,二次谐波强度应该随着光程 L 的增加,或者双层数的增加显示出平方关系。因此,二次谐波强度随着层数的平方增长被认为是 LB 多层膜具有完美有序排列结构的主要判据之一。

本文将 NC 分子与活性分子半花菁 DAEP 交替制备成 Y 型多层膜,在 1~116 双层范围内,DAEP 分子的转移比可始终保持在 1 ± 0.08 范围内,大大优于同样条件下纯 DAEP 分子的 Y 型多层膜。图 5 给出了 DAEP 与 NC 交替多层膜的层数不同时,所测量的二次谐波强度的平方根的测量值;每个数值是用样品上的四个不同点的测量值平均后,再用第一个双层的二次谐波测量值进行归一化后得到的。实验结果表明:在 1~116 双层范围内,二次谐波强度随着层数的增长显示出较理想的平方关系(见图 5)。然而,在同样的条件下,用脂肪酸作为交替多层膜的隔层材料时,保持理想平方关系层数的最高值仅为 20 个双层左右^[3]。由此可

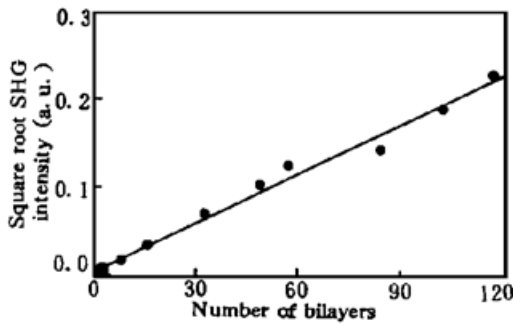


Fig. 5 Square root of the second harmonic intensity versus bilayer number for Y-type LB multilayers of the DAEP interleaved with NC

见, 用 NC 分子作为隔层材料可大大提高保持理想平方关系的多层膜的最大层数值。这些现象说明: 在构成 Y 型交替多层膜时, 作为隔层材料的 NC 分子改善了多层膜结构的有序性及转移比, 从而使二次谐波强度随层数的增加显示出较理想的平方关系。

上述优良的结构特性可能是由于半花菁 DAEP 分子的二十二烷基链“镶嵌”在隔层材料 NC 分子的双脂肪链之间造成的。作为初步证据, 在日本产 X-射线衍射光度计上, 本文采用小角 X 射线衍射的方法确定了单晶硅片表面上的 14 个双层 DAEP/NC 交替 LB 膜总厚度为 58.5 nm。因此, 每个双层的厚度约为 4.18 nm; 这个数值明显小于 NC 分子和 DAEP 分子的长度之和 7.2 nm(范德瓦尔斯结合长度)^[8]。

另一方面, 由等温线(图 3)可以推知: 表面压力为 30 mN/m 时, 隔层材料 NC 和半花菁 DAEP 的表面分子密度分别为 $2.11 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ 和 $2.26 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ 。假定亚相表面上的朗缪尔单分子层膜被转移到基板上后, 分子的面密度不发生显著的变化, 那么, 交替多层膜中的两种组分应该是以 1:1 的摩尔比例相互“扎牢”的(亦即“镶嵌”的)。

值得提出的是: 二次谐波强度的平方根随着 LB 多(双)层膜的层数关系(见图 5), 在 90 层的范围附近, 似乎偏离直线关系。这个现象可以解释为: 公式(1)中的二次谐波强度 $I_{2\omega} \propto n_{\omega}^2$, 而 NC 分子和 DAEP 分子的 n_{ω} 是不等值的; 当 LB 多层膜的层数达到几十层时, NC 分子的 n_{ω} 对二次谐波强度 $I_{2\omega}$ 的贡献可能是不容忽视的, 或者说, 上述实验点偏离直线的原因, 可能是由于没有考虑到 NC 分子 n_{ω} 的贡献造成的。但是, 在这里应该正视二次谐波强度随 LB 多(双)层膜的层数关系是较理想的平方关系这一事实。

3.3 半花菁/氮冠(醚)交替多层膜的二阶非线性系数的实验测定

本文采用旋转角度法测量了半花菁/氮冠(醚)交替多层膜的二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 。图 6 和图 7 分别给出了所测量的 s→p 和 p→p 偏振态的二次谐波强度与入射角的关系(见图中的实验点, “+”)。由于基片上仅一面有膜, 所以仅得到干涉条纹的包络曲线; 用最小二乘法对所测量的曲线进行拟合, 可以得到薄膜的二阶非线性系数和分子在薄膜内的倾斜角。

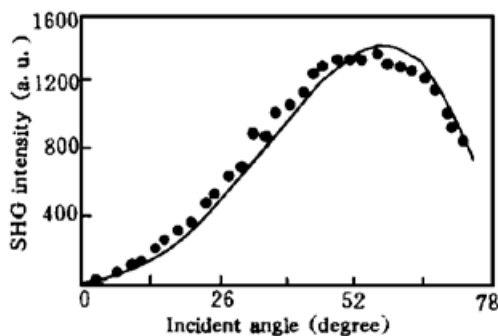


Fig. 6 The s→p SHG intensity as a function of the incident angle for DAEP/NC interleaving multilayers. The plus is the experimental data. The solid line represent the theoretical fit result

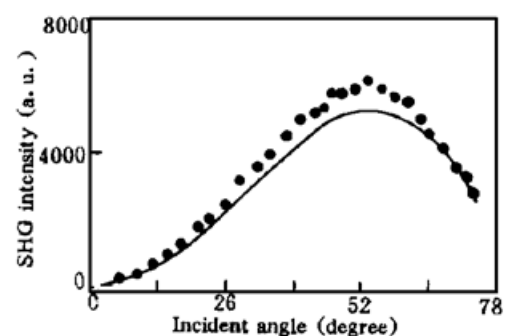


Fig. 7 The p→p SHG intensity as a function of the incident angle for DAEP/NC interleaving multilayers. The plus is the experimental data. The solid line represent the theoretical fit result

拟合过程中所用的已知参数如下: 基片(K₉ 玻璃)的折射率分别为 $n_g(\omega) = 1.5062$, $n_g(2\omega) = 1.5190$; 样品的折射率 $n(\omega) = 1.4$; 石英晶体的折射率分别为 $n_q(\omega) = 1.53413$, $n_q(2\omega) = 1.54702$, 其二阶非线性系数 $\chi^{(2)} = 0.46 \text{ pMV}^{-1[10]}$ 。

图 6 给出了半花菁样品二次谐波振荡测量(s→p)的实验点(+)和拟合所得到的曲线(实线)。拟合结果是:

$$\begin{aligned}\chi^{(2)} &= 1.82 \times 10^{-11} \text{ MV}^{-1} (\text{或 } 4.35 \times 10^{-8} \text{ esu}), \\ \psi &= 33^\circ, \\ n(2\omega) &= 1.4445\end{aligned}$$

相应地, 对 p→p 分量的二次谐波曲线拟合(图 7), 其结果为:

$$\begin{aligned}\chi^{(2)} &= 1.61 \times 10^{-11} \text{ MV}^{-1} (\text{或 } 3.84 \times 10^{-8} \text{ esu}), \\ \psi &= 29^\circ, \\ n(2\omega) &= 1.4458\end{aligned}$$

由上述结果可以看出, 这两个拟合结果是非常相近的。这个数值大约是 KDP 晶体 ($\chi^{(2)} = 0.47 \times 10^{-12} \text{ MV}^{-1}$) 的 40 倍^[10]。

由二阶非线性系数与分子二阶非线性极化率的关系(SI 制): $\epsilon_0 \chi^{(2)} = N\beta$, 可以得到分子二阶非线性极化率 $\beta = 6.4 \times 10^{-49} \text{ cm}^3 \text{ V}^{-2}$ (或 $1.7 \times 10^{-28} \text{ esu}$)。这个数值与文献[5]的测量结果相一致。

对于半花菁/氮冠(醚)交替多层膜样品的二次谐波振荡信号, 没有观察到偏振组态为 s→s 和 p→s 的谐波信号, 而仅观察到 s→p 和 p→p 偏振组态的信号(见图 6 和图 7), 说明实验结果与 LB 膜所满足的对称性模型是一致的。另外, 实验点与拟合曲线之间存在着一定的误差(见图 6 和图 7), 认为是在拟合过程中所采用的公式没有考虑多重反射和光斑大小校正因子等的影响而造成的^[6]。

结 论 纯 NC 分子可以形成结构优良的 LB 有序分子膜体系。将它与活性分子半花菁(DAEP)制备成 Y 型交替 LB 多层膜(非中心对称结构), 由于半花菁分子的单脂链(长尾)可以镶嵌在 NC 分子的双脂链之间, 改善了多层膜的结构有序性及稳定性, 从而得到二次谐波强度随层数(高达 116 双层)的变化显示出较理想的平方关系。通过二次谐波振荡的测量, 推出 DAEP 的二阶非线性系数 $\chi_{xx}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 18 \text{ pMV}^{-1}$ (或 $4.4 \times 10^{-8} \text{ esu}$)。这种新颖的两亲分子 NC 可以用作带疏水长链的光学非线性活性材料的隔层, 制备稳定而有序的 LB 交替多层膜。

感谢中国科学院兰州化学物理研究所姚钟麒研究员所提供的氮冠(醚)(NC)样品。

参 考 文 献

- [1] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, New York, Wiley, 1991
- [2] A. Ulam, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Part 5 and references therein, New York, Academic, 1991
- [3] 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**(1) : 379~ 388
- [4] B. L. Anderson, R. C. Hall, B. G. Higgins *et al.*, Quadratically enhanced second harmonic generation in polymer-dye Langmuir-Blodgett films: A new bilayer architecture. *Synth. Met.*, 1989, **28**(2) : D683~ D688
- [5] Shihong Ma, Xingze Lu, Jiabiao Zheng *et al.*, Structural and optical nonlinear characters of hemicyanine derivatives in Langmuir-Blodgett monolayers. *Thin Solid Films*, 1995, **254**(1~ 2) : 263~ 267
- [6] J. Jerphagon, S. K. Kurtz, A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**(4) : 1667~ 1681
- [7] G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, chapter 3, pp. 137, New York, Plenum Press, 1990
- [8] G. J. Ashwell, E. J. C. Dawney, A. P. Kuczynski *et al.*, The highest observed second harmonic intensity from a multilayer Langmuir-Blodgett film structure. *Proc. SPIE*, 1990, **1361** : 589~ 598
- [9] S. Allen, T. D. McLean, P. F. Gordon *et al.*, Properties of polyenic Langmuir-Blodgett films. *Proc. SPIE*, 1988, **971** : 206~ 215
- [10] R. J. Pressly, *CRC Handbook of Laser with Selected Data on Optical Technology*, chapter 8, 499, the Chemical Rubber Co., Ohio, USA, 1971

Second-Order Optical Nonlinear Properties of Interleaving Hemicyanine/Nitrogencrown LB Multilayers

Ma Shihong Lu Xingze Wang Gongming 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 13 July 1996; revised 14 November 1996)

Abstract A novel bifat-chain amphiphilic molecule nitrogencrown (NC) in Langmuir-Blodgett (LB) films was characterized. The NC was adopted as an inert material for fabrication of optical nonlinear LB multilayers. The second harmonic generation (SHG) intensity increased quadratically with the bilayer number (up to 116 bilayers) in Y-type hemicyanine (DAEP)/NC interleaving LB multilayers due to improvement of the structural properties by insertion of the long hydrophobic tail of DAEP molecules between two chains of NC molecules. The second-order nonlinear susceptibility $\chi_{\text{ZZX}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = 18 \text{ pM V}^{-1}$ (or $4.4 \times 10^{-8} \text{ esu}$) was obtained by measuring SHG from the DAEP samples. The NC molecule has attractive features as a matrix material in fabrications of LB multilayers made from optically nonlinear molecules with hydrophobic long tails.

Key words second-order optical nonlinearity, Langmuir-Blodgett multilayer, nitrogencrown, hemicyanine.