

光学非线性 LB 膜的时间稳定性与 光致漂白效应的关系*

马世红 陆兴泽 姚文华* * 韩 奎 刘丽英 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 用光学二次谐波产生(SHG)、拉曼散射和紫外-可见吸收光谱等方法研究了偶氮、苯胺及半花菁三种有机染料 Z 型 Langmuir-Blodgett(LB) 多层膜的时间稳定性问题。发现: 随着放置时间的推延, 其 LB 膜的二次谐波产生信号强度下降, 然后逐渐达到稳定; 在高压汞灯光照射下, 粉末样品中 N=N(偶氮)、C=N(苯胺)、C=C(半花菁) 键伸缩振动所对应的拉曼峰强度以及这三类染料在 LB 膜样品中所对应的生色团的吸收均呈现逐渐变小的现象。三个实验所确定的三种分子稳定性排列次序是完全一致的: C=C 键的结构最稳定, C=N 次之, N=N 最差。这三类有机染料中的“光漂白”现象是引起 LB 膜二次谐波产生信号下降的主要原因之一。

关键词 二次谐波产生, 拉曼散射, 光致漂白。

1 引 言

有机分子的光学非线性极化率可以比无机分子至少高出两个数量级, 利用 LB 膜技术能够将紧密排列的单分子层逐层地淀积到固体基板上, 形成排列有序、厚度可控的非中心对称结构, 可望在波导型非线性光学器件上得到广泛应用^[1, 2]。包含不同共轭双键(π 电子体系) 的三种染料——偶氮、苯胺及半花菁均具有较高的二阶非线性极化率, 近年来受到了人们的高度重视^[3-5]。若要利用 LB 技术制备具有实用价值的有机分子材料的非线性光学器件, 其稳定性是必须优先考虑和解决的问题之一。

为了搞清楚 LB 膜光学非线性随时间下降的原因, 并进一步探讨解决问题的方法, 本文利用二次谐波产生、紫外-可见吸收光谱和拉曼散射方法研究了这三种染料(偶氮、苯胺和半花菁) 构成的 LB 膜的稳定性, 证实了 LB 膜中有机分子在光照射下其共轭 π 电子体系被破坏是影响 LB 膜时间稳定性的主要因素之一。

2 实 验

2.1 π -A 等温线和 LB 膜的制备

实验所用三种染料分子(偶氮 HPNA、苯胺 PD 及半花菁 DAEP) 的化学结构参见图 1。

* 本工作得到国家自然科学基金、上海市自然科学基金和复旦大学青年科研基金的资助。

* * 复旦大学分析测试中心, 上海 200433。

收稿日期: 1997-04-10; 收到修改稿日期: 1997-06-23

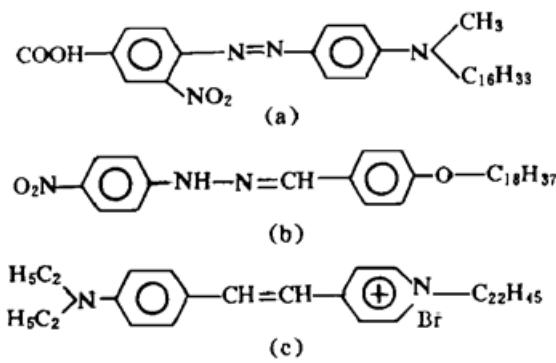


Fig. 1 The molecular structures of the materials used in the experiment (a) Diazostilbenes (HPNA), (b) Phenylhydrazone (PD), (c) Hemicyanime (DAEP)

10^{-3} mol/l 的氯仿溶液, 然后展拓到二次蒸馏的去离子水(亚相)表面上。压缩之前, 等待 40 min 便于让氯仿充分挥发。以 $0.25 \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 的压缩速率记录 π -A 等温曲线。用于淀积 LB 多层膜的基片为 K9(测量二次谐波产生信号)或石英(测量紫外-可见吸收光谱)玻璃片, 其尺寸大小均为 $30 \times 18 \times 2 \text{ mm}^3$ 。使用化学方法将玻璃基板处理成亲水型的表面。制膜条件选择为: 膜压力分别保持在 25 mN/m (偶氮)、 26 mN/m (苯腙)和 30 mN/m (半花菁), 淀积速率为 $3 \sim 5 \text{ mm/min}$ 。转移比可保持在 1.05 ± 0.05 , LB 多层膜的类型为 Z 型。每制备两层膜后, 就停顿几分钟以便基板上膜层之间的水分得到充分的排泄, 从而保证了 LB 膜的质量。用于测量二次谐波产生信号和吸收光谱的偶氮、苯腙和半花菁染料分子的 LB 膜层数分别为 7 层、6 层、28 层和 28 层、26 层、30 层。

2.2 LB 膜光学二次谐波强度随放置时间的变化

使用透射法分别测量这三种染料分子 LB 多层膜的二次谐波产生信号大小, 其实验装置示意图可参阅文献[5]。测量所得到的样品二次谐波产生信号 I^{s-p} (s-in/p-out) 和 I^{p-p} (p-in/p-out) 分别用参比物(Z-切割的石英晶体)的二次谐波产生信号 I^q 进行归一化。测量过二次谐波产生信号后, 就将样品放置在干燥缸内保存; 以后, 每隔一段时间将这些样品再重新测量一次, 这样就可以得到样品的二次谐波产生信号随放置时间变化的信息。

2.3 粉末样品拉曼光谱随照射时间的变化

用 SPEX 1403 型拉曼光谱仪进行测量, 粉末样品均填压在平板型样品架中间的直径为 3 mm 的小坑内, 入射角为 45° , 在反射方向采集拉曼信号, 扫描范围分别从 1300 cm^{-1} 到 1700 cm^{-1} (偶氮), 1500 cm^{-1} 到 1700 cm^{-1} (苯腙)及 1550 cm^{-1} 到 1750 cm^{-1} (半花菁), 步长为 1 cm^{-1} , 积分时间为 5 sec。这三种样品都是有机染料分子, 在一定波长的光照下会产生出较大的荧光, 这对拉曼信号的测量是不利的。为排除荧光的影响, 实验对这三种样品选用不同波长的激光作为激发光源。对偶氮和苯腙用氩离子(Ar^+)激光器的 488 nm 谱线激发, 功率为 20 mW; 对半花菁则用氦-氖(He-Ne)激光器的 632.8 nm 谱线激发, 功率为 10 mW。

用 50 W 高压汞灯进行照射, 灯管与样品的距离为 12 cm。对偶氮样品的照射时间分别为: 5、8、5 min; 苯腙为: 15、15 min; 而半花菁则为: 10、10、10、30、30 min。

2.4 LB 膜样品紫外-可见吸收光谱随照射时间的变化

用日本产 Shimadzu UV-365 型和 UV-240 型紫外-可见分光光度计, 分别测量了这三类

上述三种样品中除偶氮是由中国科学院感光化学研究所提供外, 其余两种样品均由自己合成并提纯。这三种染料分子有一个共同的特点, 即都包含一个苯环及一个吡啶环(或苯环), 中间分别通过 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 双键把这两部分共轭连接起来, 在外场作用下电子的电荷可以从一端(供电子基团)移向另一端(受电子基团), 从而产生非线性极化, 这种非定域的 π 电子体系使得电子具有很高的非线性极化率。

利用 KSV 5000 型朗缪尔(Langmuir)槽分别制备这三种染料分子的 LB 多层膜样品, 并记录它们各自的 π -A 曲线; 亚相条件: 温度为 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, PH 值控制在 5.8~6.1 之间。将这三种染料分子分别配成浓度为

染料在氯仿溶液和 LB 膜中的吸收光谱。测吸收光谱过程中样品照射时间, 对偶氮样品分别为: 5、11 min; 苯胺为: 9、10 min; 而半花菁则为: 10、10、10、9、61 min。

3 结果与讨论

3.1 表面压力-面积等温线

本文测量了 20℃ 时, 偶氮、苯胺和半花菁染料分子的 π -A 的等温线。发现: 当固定表面压力在某一数值, 每个半花菁分子所占有的面积比偶氮及苯胺分子占有的面积要大得多, 这是因为前者的亲水基团(二乙氨基)比后者的亲水基团(羟基及亚硝基)具有较大的空间体积。

3.2 LB 膜样品二次谐波产生信号的时间稳定性

图 2(a)~图 2(c) 给出了偶氮、苯胺和半花菁 Z 型 LB 多层膜的二次谐波产生强度随时间的变化。这三种样品的二次谐波产生强度随存放时间延长均呈现下降趋势, 然后达到稳定。所不同的只是它们各自下降的速率不同, 即偶氮最快, 苯胺次之, 半花菁最慢。这三种染料的二次谐波产生信号下降的“时间常数”分别为: HPNA 大约是 20 天, PD 大约是 30 天, DAEP 大约是 50 天。

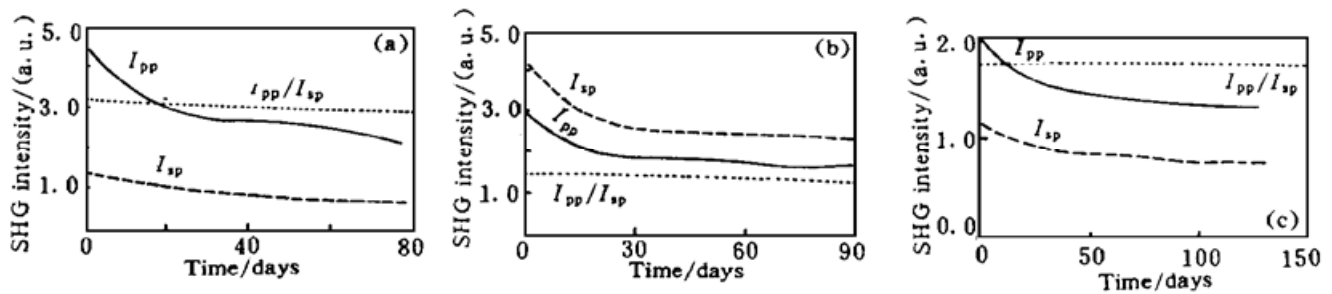


Fig. 2 The measured SHG intensities from (a) HPNA, (b) PD, (c) DAEP in the Z-type LB multi-layers. The solid lines represent those of I_{pp} configuration, dash-dot lines represent I_{sp} (timed by 10) and broken lines are their ratios

分析可知, 二次谐波产生信号强度随时间变化而下降的原因可能是来源于 LB 多层膜结构的变化, 或者是由于染料分子本身化学结构的变化。图 2 表明(虚线), LB 多层膜的 p-in/p-out 和 s-in/p-out 组态的二次谐波产生强度的比值基本上不随时间变化。据文献[6]的实验结果, 这说明 LB 多层膜的层状周期结构并没有随放置时间增长而被破坏, LB 膜中分子排列仍有序的, 分子的取向没有明显的变化。那么引起二次谐波产生强度下降的原因不应该是 LB 多层膜结构变化, 而可能是染料分子本身的变化。

3.3 粉末样品拉曼峰强度的时间稳定性

图 3(a) 表示偶氮粉末拉曼光谱随光照射时间增长的变化。四个谱分别为间隔 5、8、5 min 的测量结果, 即照射时间 $t = 0, 5, 13, 18$ min。谱中有三个峰, 其中 1610 cm^{-1} 是偶氮的两个苯环的呼吸振动, 1384 cm^{-1} 是 N=N 键的伸缩振动。分析可知: 1610 cm^{-1} 峰的相对强度几乎不变, 这是由于苯环结构的化学稳定性较好, 不会随着光照射而发生变化。而 N=N 键伸缩振动所对应的 1384 cm^{-1} 峰强度随着光照射时间的增加而减弱, 表明光致漂白(双键断裂)现象的存在。

图 3(b) 对应于苯胺分子的拉曼光谱的变化。三个谱分别为光照射时间 $t = 0, 15, 30$ min 的结果, 每个谱图中包含三个拉曼峰, 其中 1574 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 是苯胺的两个苯环的呼吸振动, 1626 cm^{-1} 是 C=N 键的伸缩振动。分析可知: 1574 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 峰的相对强度

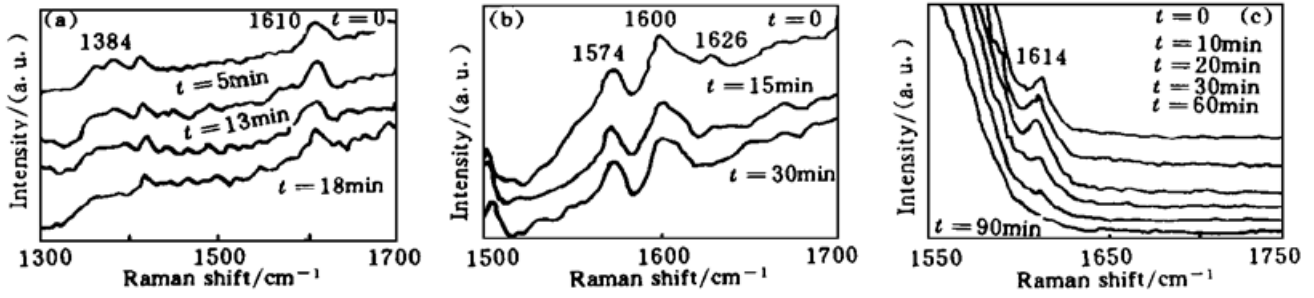


Fig. 3 The Raman spectra of (a) HPNA, (b) PD, (c) DAEP in the powder samples

几乎不变, 这是由于苯环结构的化学稳定性较好, 不会随着光照射而发生变化。而 C= N 键伸缩振动所对应的 1626 cm^{-1} 峰强度随着光照射时间增加而减弱, 说明染料分子存在着光漂白现象。

图 3(c) 是半花菁分子的拉曼光谱随时间的变化。六个谱分别是光照射时间 $t = 0、10、20、30、60、90\text{ min}$ 的测量结果, 图中 1614 cm^{-1} 的拉曼峰对应于 C= C 键的伸缩振动, 随着光照射时间的增加, 同样出现峰的强度减弱的现象。以上这些现象均说明了这些染料分子存在着光漂白现象。

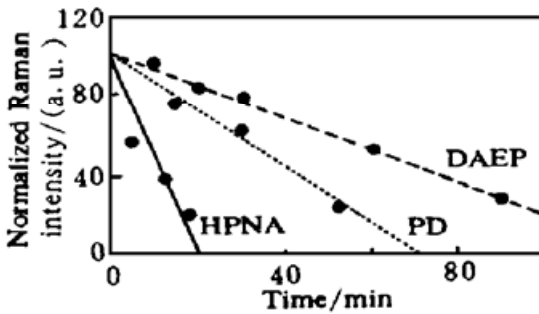


Fig. 4 The measured Raman intensities of 1380 cm^{-1} (HPNA), 1626 cm^{-1} (PD) and 1614 cm^{-1} (DAEP) vs. the time of irradiation with a mercury vapour lamp

图 4 分别显示了偶氮的 1380 cm^{-1} 、苯胺的 1626 cm^{-1} 和半花菁的 1614 cm^{-1} 拉曼峰强度随光照射时间的变化, 这些变化基本上呈线性下降。这是由于在这些染料分子中随着光照射时间的增加, 被漂白的分子的数目随着光照射时间的增加而线性增加, 从而使得漂白分子的共轭双键所对应的拉曼峰的强度也随着光照射时间的增加而线性地减弱。由图 5 中的直线斜率可以推知, 这三种染料分子光致漂白的快慢程度依次为: 偶氮最快, 苯胺次之, 而半花菁最慢。这说明: 这些染料分子的稳定性依其分子内共轭双键的不同而不一样, 稳定程度依次为: C= C 键最稳定, C= N 键次之, 而 N= N 键最差。

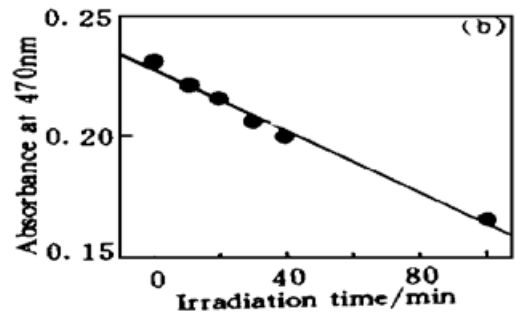
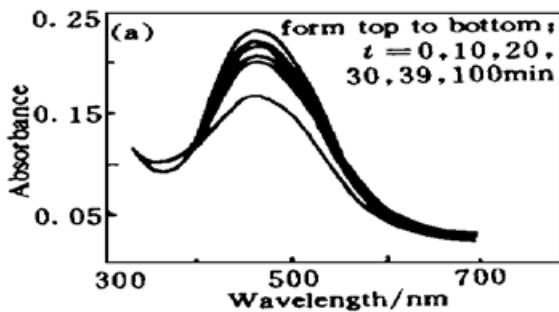


Fig. 5 The measured UV-vis absorption spectra from DAEP LB multilayers vs. the time of UV irradiation. Inset shows the measured UV-vis absorbance from DAEP LB multilayers at 470 nm vs. the time of irradiation with a mercury vapour lamp

3.4 LB 膜样品吸收的时间稳定性

由偶氮、苯胺和半花菁染料分子在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱图^[5, 7], 发现: 这三

种染料分子的吸收峰分别位于 388 及 488 nm(偶氮), 398 nm(苯胺)和 510 nm(半花菁)。这些峰值主要对应于各自生色团的吸收($\pi-\pi^*$ 跃迁), 反映了分子内能级的分布。

本文测量了偶氮、苯胺和半花菁分子 LB 多层膜样品的随时间变化的吸收光谱。图 5(a) 是半花菁分子 LB 多层膜样品的吸收光谱随时间的变化。六个谱分别是光照射时间 $t = 0$ 、10、20、30、39、100 min 的测量结果; 图中 470 nm 的吸收峰(带)对应于半花菁分子中生色团的吸收($\pi-\pi^*$ 跃迁), 其大小随着光照射时间的增加而减弱, 如图 5 所示。再一次证实了半花菁染料分子中的 C=C 双键的光漂白现象。图 5(b) 中的插图显示了半花菁分子吸收带(峰值位于 470 nm) 的强度随光照射时间的变化, 这些变化基本上呈线性下降。这是由于在这些染料分子中随着光照射时间的增加, 被漂白的分子的数目随着光照射时间的增加而线性增加, 从而使得光漂白分子的生色团(共轭双键)所对应的吸收峰的强度也随着光照射时间的增加而线性地减弱。类似的实验结果也可以清楚地 475 nm、385 nm(偶氮分子 LB 多层膜)和 425 nm(苯胺分子 LB 多层膜)的吸收带中观测到。另外, 值得说明的是: 根据作者以前的研究工作^[5, 8], 薄膜的紫外-可见吸收光谱的吸收度发生变化, 通过二次谐波近共振增强效应对其二次谐波信号强度影响很大。因此, 作者可以推断随着光照射时间的增加, 当其吸收度(吸收峰强度)减小时, 对应的二次谐波产生信号会发生减弱的现象; 作者在实验中也恰恰发现: 随着光照射时间的增加, 这三种染料分子 LB 薄膜的二次谐波产生信号均出现变小的现象, 它们的变化次序分别与吸收度的变化顺序是完全一致。

注意到这三种染料由拉曼散射、紫外-可见吸收光谱和二次谐波产生方法所确定的光致漂白快慢次序或时间稳定性顺序是完全一致的, 作者认为在光照射下, 这些染料分子的共轭 π 键体系的破坏(“光致漂白”现象)是导致 LB 膜光学二次谐波产生信号随样品存放时间增长而减弱的主要原因之一。

结 论 二次谐波产生、拉曼散射和紫外-可见吸收光谱的实验结果表明, 有机染料分子中存在着光致“漂白”现象, 这是导致 LB 膜的二次谐波产生信号随样品存放时间增长而明显下降的主要原因之一。三种染料分子的稳定性依次为: 带有 N=N 键的偶氮最差, 带有 C=N 键的苯胺次之, 带有 C=C 键的半花菁最稳定。

参 考 文 献

- [1] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*. New York, Plenum Press, 1990
- [2] P. N. Prasad, D. J. Willimas, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*. New York, Wiley-Interscience, 1991
- [3] F. Kajzar, I. Ledoux, Quadratic non-linear spectroscopy in Langmuir-Blodgett films of charge-transfer diazostilbenes and polyenes. *Thin Solid Films*, 1989, **179**(1): 359~ 367
- [4] D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann *et al.*, Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dye. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1988, **5**(2): 300~ 308
- [5] 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
- [6] 姚文华, 刘丽英, 王文澄, 苯乙烯吡啶盐染料分子的拉曼光谱. 复旦学报(自然科学版), 1996, **35**(3): 354~ 358
- [7] Shihong Ma, Xingze Lu, Jie Song *et al.*, Time-resolved fluorescence investigations on the aggregation behavior in phenylhydrazone and hemicyanine Langmuir-Blodgett multilayers. *Langmuir*, 1995, **11**(7):

2751~ 2754

[8] 马世红, 刘丽英, 陆兴泽等, 半花菁衍生物 LB 膜的非线性光学性能研究. 光学学报, 1994, 14(1): 14 ~ 18

Correlations Between Photo-Induced Bleaching and Temporal Stability on Optical Nonlinear Langmuir-Blodgett Films

Ma Shihong Xu Xingze Yao Wenhua[†] Han Kui

Liu Liying Wang Wencheng

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

[†] Center for Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 10 April 1997; revised 23 June 1997)

Abstract We investigated the stability of LB multilayers of three organic dyes, diazostilbenes (HPNA), phenylhydrazone (PD) and hemicyanine (DAEP), which all have large hyperpolarizability β but different double bonds in their conjugated π -electron systems (N=N in HPNA, C=N in PD and C=C in DAEP). It was found that the second harmonic generation (SHG) intensities from those samples reduced significantly within a few tens of days. On the other hand, the Raman intensities from the powder samples of the three dyes due to the stretching modes of the double bonds and the UV-vis absorption band from the LB multilayers of the three dyes corresponding to the original chromophores also decreased with increasing time of UV irradiation, confirming the breakdown (cleavage) of the double bonds (photo-induced bleaching) in all the three dyes. The SHG, UV-vis absorption and Raman experiments deduced the same sequence of stability: N=N the worst and C=C the best, suggesting that photo-induced bleaching effect, instead of deterioration of the film frameworks, could possibly be responsible for the instability of the optical nonlinear LB films.

Key words second harmonic generation (SHG), Raman scattering, photo-induced bleaching.