

LB 膜混合聚集体中极性基团相互作用 对光学非线性的影响

徐永生 陆兴泽 韩 奎 徐建华 周广朋 马世红

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要 通过紫外-可见吸收光谱、压力-面积等温线、二次谐波的测量, 研究了不同活性分子混合聚集体的形成对 LB 膜光学性质的影响。分子极性基团间的相互作用, 使激发态能量及平均偶极矩发生变化, 导致 LB 膜的光学非线性明显地增强或减弱。

关键词 Langmuir-Blodgett 膜, 二次谐波产生, 半花菁染料, 芪盐。

1 引 言

利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术可制备具有各种特定功能的结构有序、厚度可控的二维类晶系统^[1-3]。LB 膜在二阶非线性光学器件方面的应用要求它们具有非中心对称结构及足够大的非线性极化系数 $\chi^{(2)}$ 。

LB 膜的光学性质与分子聚集程度关系极大^[4], 可以通过选择适当的匹配分子并改变它们的比例来调节混合聚集体的结构和光学性质^[5, 6]。这是因为分子聚集体是由分子间相互作用形成的多个分子紧密的结合, 它能引起电荷和能量的转移, 从而使 LB 膜的光学性质发生变化。

例如, 不同部花菁染料的结合, 可改变或调节 LB 膜的敏化性质^[6]。人们在对不同部花菁染料的混合聚集体研究时发现: 成分分子结构的微小变动, 可能导致相溶性的改变及 LB 膜结构均匀性的破坏^[7]。然而, 很少有人对 LB 膜中混合聚集体的光学性质特别是它的非线性光学性质进行过研究。

本文通过紫外-可见吸收光谱、 π -A 曲线、二次谐波产生的测量, 研究了不同活性材料形成的混合聚集体中分子极性基团的相互作用及其对 LB 膜宏观光学非线性的影响, 为成分分子结构的选择与匹配、活性混合 LB 膜的研制与应用提供了科学依据。

2 实 验

实验所用光学活性材料半花菁染料(hemicyanine dye, 简称 HD)和芪盐(stilbazium salt, 简称 SS)的分子结构如图 1 所示。惰性垫衬材料为花生酸(arachidic acid, $C_{19}H_{39}COOH$, 以下简称为 AA)。HD 系仿照 Girling 等人的方法合成^[8], SS 的合成方法与 Lupo 等人的相同^[9],

光谱纯 AA 则直接购自上海第一试剂厂。

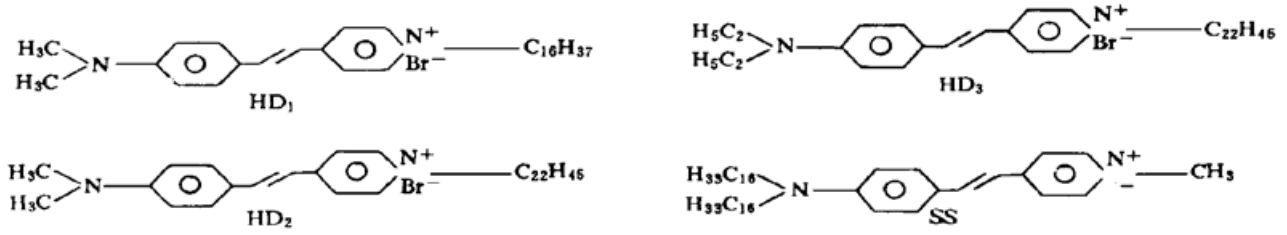


Fig. 1 Molecular structure of the active materials

LB 膜在芬兰制造的 KSV 5000 双槽制膜系统上制备。亚相为 20°C 的二次蒸馏的去离子水。将光学活性材料与花生酸各配制成 10^{-3} mole/l 的氯仿溶液并铺展到系统的两个槽水面上。压膜速度为 5 mm/min。在 25 mN/m 恒定表面压下将活性材料/花生酸 Y 型交替多层膜淀积到具有亲水表面的尺寸为 25 mm × 18 mm × 1.5 mm 的石英玻璃基板上。活性分子在基板上提时淀积，拉膜速度为 5 mm/min；花生酸分子在基板下压时淀积，拉膜速度为 3 mm/min。样品只保留一面的 LB 膜，另一面在制成后擦去。花生酸非活性层的加入，不仅保证了 LB 多层膜的非中心对称结构，而且大大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保持在 1 ± 0.05 范围内。

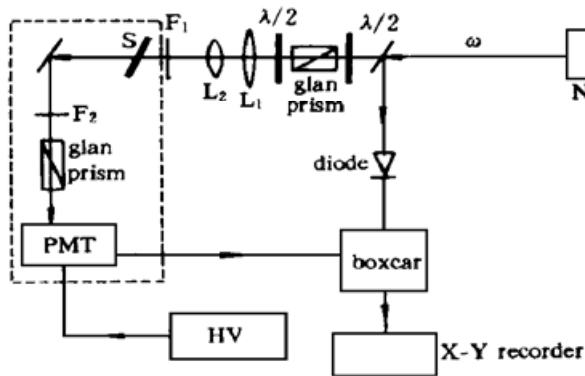


Fig. 2 Experimental setup for transmitted SHG measurement

垂直入射吸收光谱在一台日本制造的 Shimadzu UV-365 分光光度计上测得。用石英玻璃裸片作为参考基准。

偏振组态 $p \rightarrow p$ 的二次谐波产生测量装置如图 2 所示。波长 $1.064 \mu\text{m}$ 、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 $\theta = 45^\circ$ ，透射二次谐波信号由光电倍增管及积分平均器测量。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。

3 结果及讨论

在相同条件下，制作了 7 块 3 双层 Y 型交替活性材料/AA LB 膜 A、B、C、D、E、F、G，其活性材料分别是：HD₁、HD₂、HD₃、SS、HD₁/HD₂（等摩尔混合）、HD₁/HD₃（等摩尔混合）、HD₃/SS（等摩尔混合）。上述样品的透射二次谐波强度 (p -in/ p -out) 的实测相对值如表 1 所示。

在不相容的混合物中不同分子处于相分离的状态，混合体的各种性质表现为其组成成分的简单叠加或平均；而在相容情况下，由于分子间的相互作用，混合体的性质则表现出非叠加性^[10]。假定二次谐波的光电场与分子数成正比关系， I_1 、 I_2 为两种互不相容材料各自单独构成的 LB 膜样品的二次谐波强度，则等摩尔混合膜的二次谐波强度应为：

$$I = (I_1^2/2 + I_2^2/2)^2 \quad (1)$$

表 1 同时给出了混合膜样品 E、F、G 按公式(1)计算所得的二次谐波强度。可以看到，样品 E (HD₁/HD₂) 的实测强度(108)比计算值(75)大很多，而且比两者中具有较大光学非线性的单一材料(HD₁)的实测强度(102)还要大；样品 F(HD₁/HD₃) 实测强度(88)比计算值(121)小得

多, 而且比其中具有较小光学非线性的单一材料(HD₁) 的实测强度(102) 还要小; 样品 G (HD₃/SS) 的实测强度(630) 大约只有计算值(1910) 的 0.3 倍。这说明, 混合分子间存在着相互作用, 它们对光学非线性的影响各不相同。选择不同的分子种类, 可以使混合膜的光学非线性得到增强或减弱。

Table 1. Comparison between calculated and observed relative SHG intensity of the samples

	A (HD ₁)	B(HD ₂)	C(HD ₃)	D(SS)	E(HD ₁ /HD ₂)	F(HD ₁ /HD ₃)	G(HD ₃ /SS)
obs.	102	52	142	5700	108	88	630
cal.					75	121	1910

有机分子内部电荷转移诱导的二阶非线性极化率可写为^[11]:

$$\beta = \frac{f \Delta\mu_{eg} \omega_g^2}{2\hbar^2(\omega_g^2 - 4\omega^2)(\omega_g^2 - \omega^2)} \quad (2)$$

式中, ω 为入射基频光的频率, $\hbar\omega_g$ 表示激发态与基态能量差, 实验上可由样品吸收峰位置得到。 $\Delta\mu_{eg}$ 为激发态与基态偶极矩差, 与分子的给、受体的供、受电子能力有关。 f 为跃迁振子强度, 这里可视为常数。若不同活性分子的结构相似, (2) 式可以近似地用于分析混合体的情况。

当两个不同分子发生相互作用时, 分子轨道间发生重叠, 分子外层的电子云发生偏移^[12], 从而改变分子激发态与基态间的能量差 $\hbar\omega_g$, 并通过共振或去共振效应引起 β 的增大或减小。另一方面, 不同分子间的相互作用亦可改变 $\Delta\mu_{eg}$ 。准一维(棒状) 的半花菁、芪盐分子在成膜过程中形成混合聚集体时, 由于各自疏水端(或亲水端) 之间的吸引作用, 会形成并列排列的组态。相互接近的极性基团之间供受电子能力的差异会引起电荷转移, 并使这种差异减小, 从而使各自分子的有效 $\Delta\mu_{eg}$ 减小, β 随之减小。很明显, 不同分子间发生作用的极性基团差别越大, 这种电荷转移及 β 减小效应越明显。

LB 膜样品的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示。从图 3(a) 可看出, 样品 E(HD₁/HD₂) 的吸收峰(实线) 显著不同于样品 A(HD₁, 点线)、B(HD₂, 虚线) 的简单叠加, 分子间的相互作用导致混合聚集体的形成并使吸收峰发生红移。而在图 3(b) 及图 3(c) 中, 混合膜的吸收峰(实线) 介于相应单一材料样品的吸收峰之间。

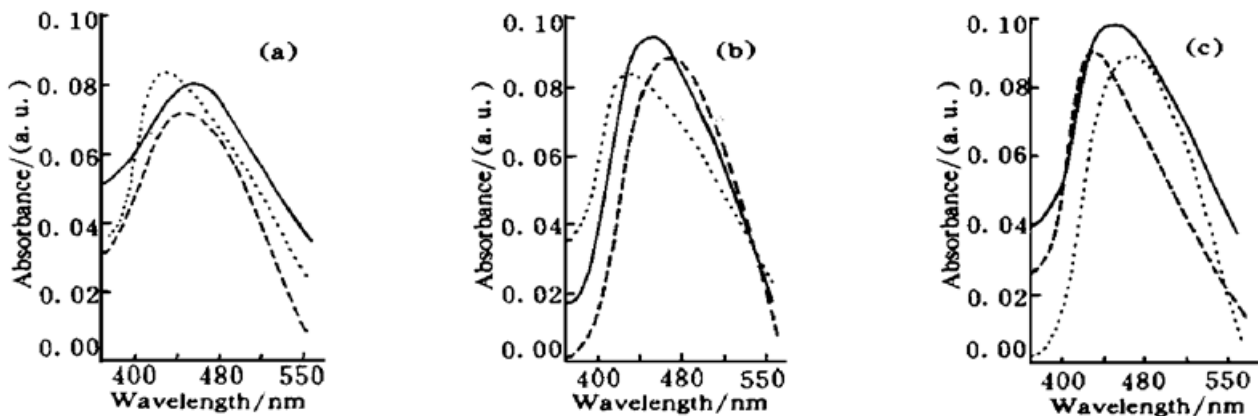


Fig. 3 Absorption spectra of (a) Sample A (HD₁, dotted line), Sample B (HD₂, broken line), Sample E (HD₁/HD₂, solid line); (b) Sample A (HD₁, dotted line), Sample C (HD₃, broken line), Sample F (HD₁/HD₃, solid line); (c) Sample C (HD₃, dotted line), Sample D (SS, broken line), Sample G (HD₃/SS, solid line)

如图 1 所示, HD₁ 与 HD₃ 具有不同的供电子基团 -N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂ 和不同的受电子基团 -NC₁₈H₃₇、-NC₂₂H₄₅, 它们的极性大小互不相同。当形成混合聚集体时, 发生在供(受)电子基团间的电荷转移会使 $\Delta\mu_{eg}$ 减小, 从而 β 及宏观 $\chi^{(2)}$ 减小, 因此样品 F(HD₁/HD₃) 测量值约为计算值的 $88/121=73\%$ 。

SS 分子中供(受)电子基团与亲水端、疏水端的关系与半花菁的正好相反^[13]。当 SS 与 HD₃ 形成混合聚集体时, SS 的供电子基团 -N(C₁₆H₃₃)₂ 与 HD₃ 的受电子基团 -NC₂₂H₄₅ 相互作用, 而 SS 的受电子基团 -NCH₃ 与 HD₃ 的供电子基团 -N(C₂H₅)₂ 相互作用。作用双方基团的巨大差异(极性相反)导致它们形成混合聚集体时 $\Delta\mu_{eg}$ 及 β 、 $\chi^{(2)}$ 显著减小, 因此混合膜二次谐波测量值约为计算值的 $630/1910=33\%$, 可见样品 G(HD₃/SS) 比样品 F(HD₁/HD₃) 的光学非线性减小程度大得多。

对于样品 E(HD₁/HD₂), 根据上述讨论, 相互作用和电荷转移也应导致 $\Delta\mu_{eg}$ 和光学非线性减小。这与事实相反。这是因为, 二次谐波波长为 532 nm, 大于这两种材料及其混合物吸收峰的波长, 混合聚集体的吸收峰红移将通过(2)式右边分母中的因子 $(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)$ 的共振效应引起 β 增强, 这种增强效应克服了上述 $\Delta\mu_{eg}$ 减小的效应, 导致混合膜样品 E 的 $\chi^{(2)}$ 比样品 A(HD₁)、B(HD₂) 的都大。

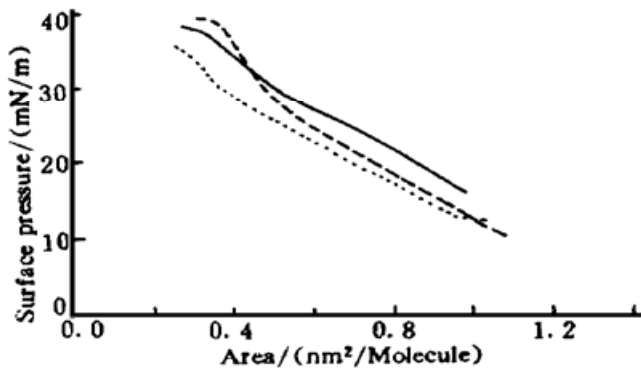


Fig. 4 Pressure-area isotherms of HD₁ (dotted line), HD₂ (broken line) and 1:1 mixture of HD₁ and HD₂ (solid line)

值得一提的是, 图 3(b)、(c) 的吸收谱表明, 混合膜的吸收峰相对于各自单一材料的 LB 膜的平均吸收峰并无显著移动, 共振效应引起的 $\chi^{(2)}$ 增大在样品 F(HD₁/HD₃)、G(HD₃/SS) 中并不起主导作用, 因此 $\Delta\mu_{eg}$ 的减小是光学非线性减小的主要原因。

图 4 给出了不同活性材料的 π -A 曲线, 从中可以看出, 相同压力下, HD₁/HD₂ 的混合膜分子面积比纯 HD₁ 及纯 HD₂ 单独存在时分子面积的平均值大, 对 HD₁/HD₃ 及 HD₃/SS 的 π -A 曲线的测量也得到类似的结果, 进一步证实了这些分子间相互作用的存在。

结 论 本文利用紫外-可见吸收光谱、 π -A 曲线、二次谐波产生等方法, 研究了活性分子混合聚集体对 LB 膜宏观二阶非线性的影响及其机制。结果表明, 混合聚集体中, 不同的极性基团间的相互作用, 可改变 LB 膜的光学性质。通过选择适当的匹配分子, 可以显著增强 LB 膜的宏观光学非线性。

参 考 文 献

- [1] R. H. Tredgold, The physics of Langmuir-Blodgett films. *Reps. 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] Kui Han, Shihong Ma, Xingze Lu, UV-visible absorption and second-harmonic generation investigation on the H-aggregation in Langmuir-Blodgett monolayers deposited under different conditions. *Opt. Commun.*, 1995, **118**(1, 2) : 74~ 78
- [5] U. Lehmann, Aggregation of cyanine dyes at langmuir-Blodgett monolayers. *Thin Solid Films*, 1988, **160** : 257~ 296
- [6] V. Bliznyuk, H. Mohwald, Miscibility of cyanine dyes in two-dimensional aggregates. *Thin Solid Films*, 1995, **261** : 275~ 279
- [7] H. Nakahara, K. Fukuda, Two-dimensional arrangement of J aggregates of long-chain merocyanines and its effect on energy transfer in monolayer systems. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90** : 6144~ 6148
- [8] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, Observation of second harmonic generation from Langmuir-Blodgett multilayers of hemicyanine dye. *Thin Solid Films*, 1985, **132** : 101~ 112
- [9] D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann, Second harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dye. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1988, **5**(2) : 300~ 308
- [10] T. L. Penner, D. Mobius, The formation of mixed J-aggregation of cyanine dyes in Langmuir-Blodgett monolayer. *Thin Solid Films*, 1985, **132** : 185~ 192
- [11] J. L. Oudar, D. S. Chemla, Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited states dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(6) : 2664~ 2668
- [12] 福井谦一著, 李荣森译, 化学反应与电子轨道. 北京: 科学出版社, 1985. 276
- [13] Liying Liu, Jiabiao Zhang, Wencheng Wang, Second harmonic generation in mixed stilbazium salt/arachidic acid Langmuir-Blodgett films. *Opt. Commun.*, 1992, **93** : 207~ 212

Effects of Chromophore Interactions on Optical Nonlinearity in Langmuir-Blodgett Films

Xu Yongsheng Lu Xingze Han Kui Xu Jianhua
Zhou Guangpeng Ma Shihong

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

(Received 15 March 1997; revised 4 October 1997)

Abstract Effects of the mixed aggregates of different active materials on optical properties of LB films have been investigated by UV-visible absorption, π -A isotherm and second harmonic generation (SHG) measurements. The chromophore interactions change the optical nonlinearity of LB films via variations in the excited state energy and average electric dipole moment of molecules.

Key words Langmuir-Blodgett films, second harmonic generation, hemicyanine dye, stilbazium salt.