

紫外光照射对 LB 膜光学性质的影响^y

韩 奎, 王 群, 殷春浩, 吴玉喜, 张国营

(中国矿业大学理学院物理科学与技术系, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 通过紫外-可见吸收光谱、时间分辨荧光和旋转样品二次谐波方法研究了半花菁和花生酸交替 LB 多层膜在偏振紫外光照射下的光诱导各向异性. 实验发现, 在 ns 紫外偏振光照射下, LB 多层膜中分子发色团长轴向照射光偏振方向重新取向, 并使 H 聚集体程度增强.

关键词: LB 多层膜; 二次谐波产生; 紫外光照射; 各向异性

中图分类号: O484.41 文献标识码: A

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. 带有电子给体和受体以及 π 电子体系的两亲类有机分子具有极高的超分子极化率 β , 利用 Langmuir-Blodgett(LB) 技术可实现这种有机材料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, 从而在光通信、光电子学等领域存在广泛的应用前景^[1].

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)以下简称为 HD) 染料具有极高的分子二阶非线性极化率 β (10^{-27} — 10^{-28} 静电单位) 和形成稳定的 LB 多层膜的能力, 因此在非线性光学领域引起了人们的极大兴趣^[2, 3]. 然而, 除分子结构外, LB 膜中分子排列取向、聚集体的类型和程度等是决定 LB 膜宏观物理性质的主要因素. 因此, 有机分子在 LB 膜中的有序排列、取向及控制成为研制 LB 膜实用器件的关键问题之一.

本文利用紫外-可见吸收光谱、荧光和二次谐波产生的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 LB 多层膜的分子取向的改变及其可能的物理机制.

2 实验

制备 LB 膜所用光学活性材料为 HD, 其化学结

构与文献[4]完全相同, 垫衬材料光谱纯级花生酸 ($C_{19}H_{39}COOH$, 以下简称为 AA) 直接购自上海第一试剂厂. LB 膜制备在芬兰造 KSV5000 双槽制膜系统上完成. 与文献[4]相同的制膜条件制备了完全相同的 16 双层 HD 和 AA 交替的 Y 型多层膜 3 块: 即样品 A, B 和 C. 样品制成后擦去一面, 只保留另一面的 LB 膜以供实验测量.

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 nm, 脉宽为 10 ns, 重复频率为 10 Hz, 能量约为 1 mJ/pulse. 光束垂直入射到样品上, 直径为 8 mm, 产生的光电场强度约为 6×10^5 V/m. 照射时样品 B 的拉膜方向平行于光束的偏振方向, 样品 C 的拉膜方向垂直与光束的偏振方向. 照射时间为 20 min.

样品的紫外-可见吸收光谱在一台日本产 Shimadzu UV-Vis 365 分光光度计上完成. 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. 荧光光谱的测量装置与条件与 Han 等^[4]的方法相同.

二次谐波(SHG)测量装置如图 1 所示. 波长 1.064 μ m、脉宽 40 ps、重复率 10 Hz、能量约 3 mJ/pulse 的入射基频光由一台 Quantel Nd: YAG 激光器产生. 入射角为 $\theta = 45^\circ$, 电场矢量在 $y\alpha z$ 入射面内. 样品可绕基板法向 z 轴旋转, 通过旋转样品可测量二次谐波强度随方位角 ϕ (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

^y 收稿日期: 2002 - 02 - 27; 修改日期: 2002 - 06 - 08

* 基金项目: 中国矿业大学博士科研启动基金资助项目

作者简介: 韩 奎(1964-), 男(汉族), 江苏徐州人, 博士, 副教授, 主要从事有机材料的非线性光学性质的研究.

膜方向在入射面内. 实验时, 光束在样品上的照射区域保持不变. F_1 和 F_2 为干涉滤光片. 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.

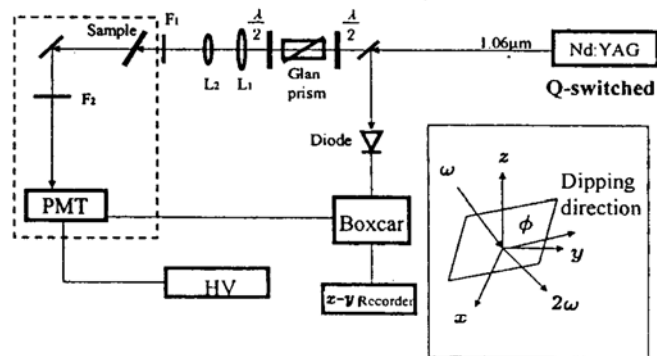


图 1 二次谐波测量装置

3 结果与讨论

样品 A, B 和 C 在不同偏振状态下的紫外可见吸收谱如图 2 所示, 图中实线和虚线分别代表样品的拉膜方向平行和垂直于起偏器方向. 由于花生酸

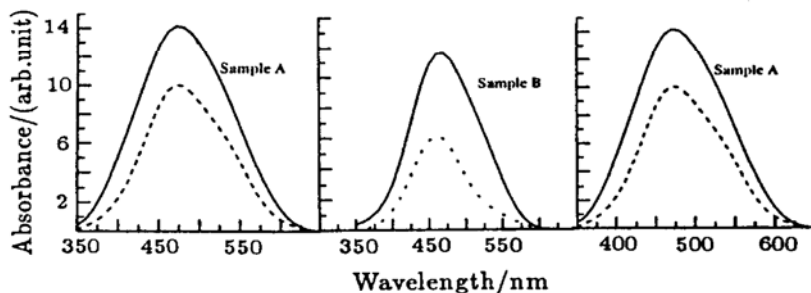


图 2 样品 A, B 和 C 的偏振紫外可见吸收谱

图 3 分别给出了样品 A, B 和 C 在入射角为 45° 时二次谐波强度 $I_{pp}(\phi)$ 随方位角 ϕ (拉膜方向与入射面的夹角) 的变化关系, 二次谐波强度的下标分别代表入射基频光和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. 由于 AA 分子的二阶光学非线性极化率 β 比 HD 小两个量级, 因此所测二次谐波强度主要是光学活性分子 HD 的贡献. 所以上述结果直接反映了 HD 分子在 LB 膜中的排列对称性.

从样品 A 的二次谐波强度随 ϕ 的变化可以看出, 二次谐波强度显示明显的各向异性. 它具有沿拉膜方向的镜面对称性, 但不存在中心对称性, 也就是说 $I_{pp}(0^\circ) > I_{pp}(180^\circ)$. 定义各向异性参数 $r_{nl} =$

和石英基板在测量区域基本上是透明的, 因此, 测得的吸收谱实际上反映了 LB 膜半化菁分子在基板平面内的排列取向. 定义样品的二向色性系数即平行及垂直组态吸收曲线下的面积之比 $r_{||} = A_{||}/A_{\perp}$, $A_{||}$ 及 A_{\perp} 分别为样品拉膜方向平行和垂直于起偏器方向时的吸收曲线下的面积.

从图 3 测得 A: $r_{||}^A = 1.36$; B: $r_{||}^B = 1.75$; C: $r_{||}^C = 0.84$. 此时 $r_{||}^A > 1$, 证实半化菁分子发色团(跃迁电偶极子)轴向在某种程度上沿拉膜方向的规则取向. 经过平行于拉膜方向的偏振光照射后, $r_{||}^B = 1.75 > r_{||}^A = 1.36$, 说明样品 B 内半化菁分子沿拉膜方向的排列得到显著的加强. 这是因为当光电场照射样品时, 光电场诱导出感应偶极矩, 在同光电场作用时产生转矩, 从而迫使 HD 分子的长轴趋向照射光电场的偏振方向. 此种机制在光克尔中也起着主要的作用^[5]. 当照射光电场偏振垂直于拉膜方向时, 样品 C 中 HD 分子轴向同样趋向于光电场的偏振方向, 使 HD 分子轴向沿拉膜方向的规则取向削弱甚至反转($r_{||}^C = 0.84 < 1$).

$[I_{pp}(0^\circ) + I_{pp}(180^\circ)]/[I_{pp}(90^\circ) + I_{pp}(270^\circ)]$, 从图 3 可知样品 A, B 和 C 的各向异性参数分别为 $r_{nl}^A = 1.90$, $r_{nl}^B = 2.7$ 和 $r_{nl}^C = 0.83$. 样品 A 的非线性各向异性参数大于 1, 再一次说明分子沿拉膜方向的优先取向. 在平行于拉膜方向的偏振光照射后 $I_{pp}(0^\circ)$ 和 $I_{pp}(180^\circ)$ 相对增大, $I_{pp}(90^\circ)$ 和 $I_{pp}(270^\circ)$ 相对减少, r_{nl} 从 1.90 到 2.7, 这证实了平行于拉膜方向的偏振光照射后 HD 分子的轴向进一步趋向拉膜方向. 样品 C 的非线性各向异性参数从 $r_{nl} = 1.90$ 变为 0.83, 且二次谐波强度的最大值位于 $\phi = 0^\circ$ 和 270° . 进一步说明 HD 分子轴向转向外光场的偏振方向, 使 HD 分子轴向沿拉膜方向的规则取向削弱甚至反向.

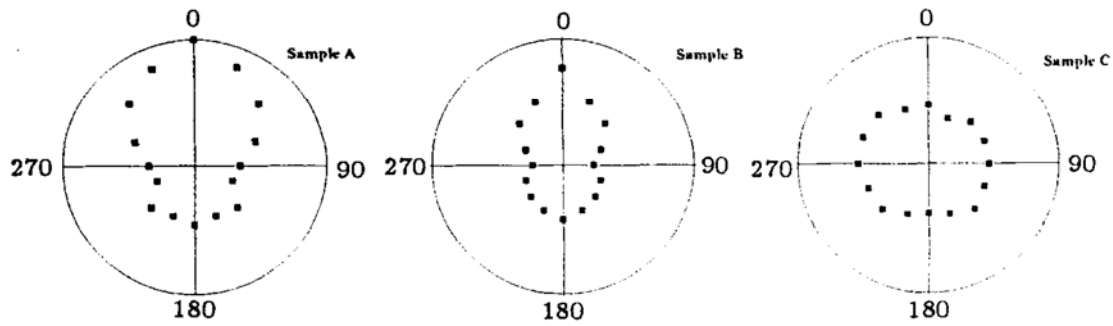


图3 样品 A, B 和 C 的 p 偏振光入射、p 偏振光出射二次谐波强度随角度的依赖关系

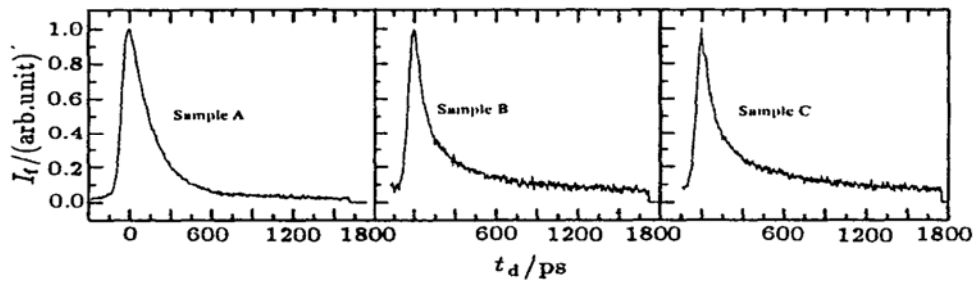


图4 样品 A, B 和 C 的荧光衰减曲线

实验发现样品 B 和 C 经光照射后二次谐波强度明显减少, 根据文献[6], LB 中分子经过光照射后可促使 H 聚集体的增强, 而 H 聚集体的存在可显著的减少有机分子的二阶非线性极化率 β , 从而导致二次谐波强度由于 β 的去共振效用而减少^[7]. 为了证实 H 聚集体的增强.

我们给出了样品的瞬态荧光谱, 荧光强度用 I_f 表示, 见图 4. 由于花生酸的荧光强度比光学活性半花菁分子的荧光强度至少小一个量级^[8], 因此花生酸的荧光可以忽略不计. 考虑有 N 个相同分子形成的聚集体, 根据聚集体辐射衰减动力学理论^[4],

聚集体的能级寿命是单体分子能级寿命的 N 分之一. 这一原因是由于聚集体内所有分子间的相互作用相干叠加的结果.

对数据曲线进行分析发现它们能很好用下列双指数函数进行拟合:

$$I(t) = A_1 e^{-t/T_1} + A_2 e^{-t/T_2}. \quad (1)$$

从拟合曲线中, 可以得到单体和聚集体能级寿命 T_1 和 T_2 , 单体和聚集体的相对组分 A_1 和 A_2 , 及聚集体中的分子数 $N = T_1/T_2$, 如表 1 所示.

从表中显然可以看出对于未经过光照射的样品

表 1 样品 A, B 和 C 中单体和聚集体的荧光寿命和组份

样品	T_1 /ps	T_2 /ps	A_1	A_2	N
A	1 000	120	0.49	0.51	8
B	1 050	80	0.38	0.621	13
C	1 150	90	0.40	0.6	12

A 分子聚集体中含有分子个数为 8, 聚集体的相对含量为 51%; 而经过偏振光照射的样品 B 和 C 聚集体中的分子数达到 12 左右和 LB 中聚集体的相对含量达到 60% 以上, 显然经过光照射后 LB 膜中分子 H 聚集体的程度增强, 导致二次谐波强度由于去共

振效应而减少.

4 结论

利用紫外-可见吸收、荧光和二次谐波方法研究了半花菁与花生酸交替 Y 型多层膜在纳秒紫外

偏振脉冲激光照射下半化菁分子在基板平面内的重新取向. 紫外偏振光脉冲可使分子发色团轴向转向

偏振光偏振方向; 并使 H 聚集体程度增强.

参 考 文 献:

- [1] Chemla D S, Zyss J. *Nonlinear Properties of Organic Molecules and Crystals* [M]. New York: Academic Press, 1987, 106.
- [2] Girling I R, Cade N A, Kolinsky P V, *et al.* Second-harmonic Generation in Mixed Hemicyanine: Fatty Acid Langmuir-Blodgett Monolayers [J]. *J Opt Soc Am(B)*, 1987, **4**(6): 950.
- [3] Hayden L M, Anderson B L, Lam J Y S, *et al.* Second-harmonic Generation in Langmuir-Blodgett Films of Hemicyanine-poly (octadecyl-methacrylate) and Hemicyanine-benenic Acid [J]. *Thin Solid Films*. 1988, **160**(1): 379.
- [4] Han K, Lu Xingze, Xu Jianxua, *et al.* Spectral and Dynamic Studies on Molecular Aggregation in Hemicyanine Langmuir-Blodgett Films[J]. *Jour Phys D: Appl Physics*, 1997, **30**(2): 2 923.
- [5] Shen Y R. *The Principles of Nonlinear Optics*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984, 196.
- [6] Unuma Y, Miyata A. Light-induced Molecular Orientation in Langmuir-Blodgett Films of Spiropyran[J]. *Thin Solid Films*, 1989, **179**(2): 497.
- [7] Han K, Ma S H, Lu X Z, *et al.* UV-Visible Absorption and Second Harmonic Generation Investigations on the H-aggregation in Langmuir-Blodgett Monolayers Deposited under Different Conditions [J]. *Opt Comm*, 1995, **118**(1, 2): 74.
- [8] 王文军, 徐建华, 王恭明等. 紫外光照射对 LB 膜光致荧光特性的影响[J]. *光散射学报*, 2000, **15**(4): 342.

Studies on the Optical Properties of Photoinduced Hemicyanine LB Films*

HAN kui, WANG Qun, YIN Churrhao, WU Yurxi, ZHANG Guo-ying

(*Physics Department, Science College, China University of Mining & Technology, XuZhou 221008, China*)

Abstract: Polarized UV-visible absorption, fluorescence spectroscopy and second harmonic generation are used to investigate the in-plane orientation of hemicyanine molecules in photoinduced Y-type LB films. Polarized UV nanosecond laser beam could control the hemicyanine molecular orientation and align chromophore axes of the hemicyanine along the direction of the UV beam polarization.

Key words: langmuir-Blodgett films; second harmonic generation; anisotropy; polarized photoinduce

* **Foundation item:** Doctor Scientific Research Start-up Foundation of China University of Mining and Technology