

有机分子膜中各向异性的微扰理论和 实验研究^{*}

王文军 徐建华 陆兴泽 王恭明 王文澄

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1998 年 10 月 19 日收到; 1998 年 12 月 3 日收到修改稿)

采用微扰方法, 对有机分子膜中分子规则取向所导致的各向异性进行了研究. 给出了有机分子膜的二次谐波强度与基频光和倍频光的偏振方向, 以及基板的拉膜方向之间关系的理论表达式, 并对常见的几种组态进行了讨论和实验研究. 理论计算和实验结果相一致.

PACC: 7865; 4265K; 6817; 0230

1 引 言

带有电子给体和受体、具有 π 电子体系的两亲类有机分子一般具有简单的准一维棒状结构, 其中某些分子还具有极高的超分子极化率 β . 利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术可以实现这类有机分子在纳米尺寸上的组装, 形成高度有序、非中心对称结构的分子薄膜以期得到大的宏观二阶非线性极化系数 $\chi^{(2)}$, 因而可望在有机光学非线性材料与器件方面得到广泛应用.

在 Langmuir (L) 膜和 LB 膜中, 人们通常认为具有准一维棒状结构的有机分子在水面上或基板平面内的投影是随机分布的 (各向同性), 其三阶张量 β 主要由单一的沿分子发色团轴向的非零分量 β_{xxx} 所决定. 通过二次谐波强度的测量可以推知 β_{xxx} 及分子轴向与基板法向间的平均倾角 $\psi^{[1,2]}$. 但是这完全忽略了在由水面上的 L 膜通过垂直浸渍法淀积到基板上成为 LB 膜的样品制备过程中, 由于流体的动力学特性, 所引起的某种程度上分子沿拉膜方向的规则取向. 这种规则取向将导致 LB 膜的各向异性, 因而上述理论应进行适当的修正. LB 膜中分子的规则取向在诸多领域具有潜在的应用背景.

本文将把拉膜引起的分子沿拉膜方向的规则取向看成一种微扰, 由此推导出二次谐波强度随入射光和出射光偏振方向及基板方位角变化关系的理论表达式, 并采用旋转二次谐波法进行了实验验证.

2 理论推导

人们通常认为 L 膜或 LB 膜是各向同性的, 呈 $C_{\infty v}$ 对称, 那么对应的二阶非线性极化

^{*} 国家自然科学基金重点基金 (批准号: 19834030) 资助的课题.

率张量 $\chi^{(2)}$ (三阶张量, 共有 27 个张量元) 的非零元素共有 7 个, 下面采用简缩写法, 则 $\chi^{(2)}$ 可表示为

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

z 轴沿基板法线方向. 在 Kleinman 条件下, 只有两个元素是独立的, 令 $\chi_{zzz} = \chi_d$, $\chi_{zxx} = \chi_{zyy} = \chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy} = \chi_0$. 得到二阶非线性极化强度各分量的大小为^[2]

$$P_x^{2\omega}(\alpha_p) = \chi_0 \sin 2\alpha_p \sin \theta_i E^2, \quad (2)$$

$$P_y^{2\omega}(\alpha_p) = \chi_0 \cos^2 \alpha_p \sin 2\theta_i E^2, \quad (3)$$

$$P_z^{2\omega}(\alpha_p) = [\chi_0 + (\chi_d - \chi_0) \cos^2 \alpha_p \sin^2 \theta_i] E^2, \quad (4)$$

式中 θ_i 是基频光的入射角, α_p 是基频光的偏振方向与入射面之间的夹角. 为简单起见, 将菲涅耳系数都归一化, 则透射二次谐波经检偏器后的强度可写为

$$I(\alpha_p, \alpha_a) = |P_x^{2\omega} \sin \alpha_a + P_y^{2\omega} \cos \theta_i \cos \alpha_a + P_z^{2\omega} \sin \theta_i \cos \alpha_a|^2, \quad (5)$$

式中 α_a 是检偏器的偏振轴与入射面之间的夹角. (5) 式表明, 由于有机分子在基板平面内是各向同性的, 因此二次谐波强度与基板的方位角 ϕ 无关, ϕ 是拉膜方向与 y 轴之间的夹角 (如图 1 所示).

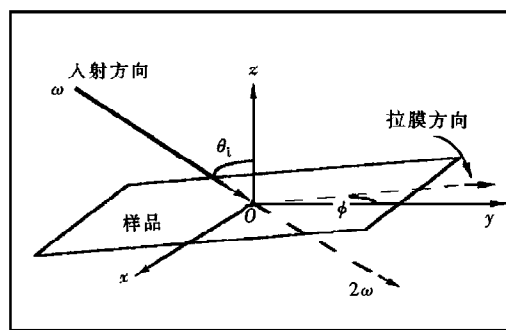


图 1 旋转样品二次谐波产生几何示意图

然而, 当水面上的分子膜以一定的拉膜速度 v 向基板上淀积时, 根据流体的动力学理论, 由于摩擦和惯性, 分子紧靠基板的亲水端和远离基板的疏水端的运动速度会有所不同, 致使在拉膜过程中分子的疏水长链会发生向后的倾斜, 从而导致在基板平面内产生了一个沿拉膜方向附加的电偶极矩. 若认为分子的超极化率 β 主要由单一的沿分子发色团轴向的非零分量 $\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ 决定 (其他方向忽略), 把这个附加的电偶极矩看成微扰,

即在原来 $C_{\infty v}$ 对称分布的基础上附加了一个沿拉膜方向很小的电偶极矩. 它对二阶非线性极化强度的影响主要是 $P_x^{2\omega}$ 和 $P_y^{2\omega}$ 的变化. 因此对二阶非线性极化系数的影响把它都归结为 χ_{xxz} 和 χ_{yyz} 的变化, 变化的大小为 $\chi' = N' \beta_{\zeta\zeta\zeta} \cos^3 \phi$, N' 是对附加电偶极矩有贡献的净分子数, $\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ 为有机分子的超分子极化率沿其轴向分量, χ' 相对于 χ_0 和 χ_d 是一个小量. 则对应的二阶非线性极化强度各分量的大小变化

$$P_x'^{2\omega}(\alpha_p) = (\chi_0 + \chi') \sin 2\alpha_p \sin \theta_i E^2 = P_x^{2\omega}(\alpha_p) + \chi' \sin 2\alpha_p \sin \theta_i E^2, \quad (2')$$

$$P_y'^{2\omega}(\alpha_p) = (\chi_0 + \chi') \cos^2 \alpha_p \sin 2\theta_i E^2 = P_y^{2\omega}(\alpha_p) + \chi' \cos^2 \alpha_p \sin 2\theta_i E^2, \quad (3')$$

$$P_z'^{2\omega}(\alpha_p) = [\chi_0 + (\chi_d - \chi_0) \cos^2 \alpha_p \sin^2 \theta_i] E^2 = P_z^{2\omega}(\alpha_p), \quad (4')$$

对应的通过检偏器的二次谐波强度为

$$I'(\alpha_p, \alpha_a) = |P_x'^2 \omega \sin \alpha_a + P_y'^2 \omega \cos \theta_i \cos \alpha_a + P_z'^2 \omega \sin \theta_i \cos \alpha_a|^2. \quad (5')$$

由(5')式可以得到不同组态下的二次谐波强度表达式,下面仅就几种常见情况进行讨论.

(1) 倍频光为 **P** 偏振,拉膜方向沿 y 轴方向($\alpha_a = 0^\circ$, $\phi = 0^\circ$).此时 $\chi' = \chi'_{\max}$,

$$I'_0(\alpha_p, P) = |P_y'^2 \omega \cos \theta_i + P_z'^2 \omega \sin \theta_i|^2 \\ = |\chi_0 \sin \theta_i + \lambda \cos^2 \alpha_p + \Delta \lambda \cos^2 \alpha_p|^2 E^4. \quad (6)$$

其中 $\lambda = \chi_0 \sin 2\theta_i \cos \theta_i + (\chi_d - \chi_0) \sin^3 \theta_i$, $\Delta \lambda = \chi'_{\max} \cos \theta_i \sin 2\theta_i$.

(2) 倍频光为 **P** 偏振,拉膜方向沿 x 轴方向($\alpha_a = 0^\circ$, $\phi = 90^\circ$).此时 $\chi' = 0$,

$$I'_{90}(\alpha_p, P) = |\chi_0 \sin \theta_i + \lambda \cos^2 \alpha_p|^2 E^4. \quad (7)$$

(3) 倍频光为 **S** 偏振,拉膜方向沿 y 轴($\alpha_a = 90^\circ$, $\phi = 0^\circ$).此时, $\chi' = \chi'_{\max}$

$$I'_0(\alpha_p, S) = |P_x'^2 \omega|^2 = |\chi_0 + \chi'_{\max}|^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 2\alpha_p E^4. \quad (8)$$

(4) 倍频光为 **S** 偏振,拉膜方向沿 x 轴($\alpha_a = 0^\circ$, $\phi = 90^\circ$).此时 $\chi' = 0$,

$$I'_{90}(\alpha_p, S) = \chi_0^2 \sin^2 2\alpha_p \sin^2 \theta_i E^4. \quad (9)$$

(5) 入射基频光和出射倍频光均为 **P** 偏振($\alpha_p = \alpha_a = 0^\circ$).

$$I'_{pp}(\phi) = |\mu + \Delta \mu \cos^3 \phi|^2. \quad (10)$$

式中 $\mu = \chi_0 \cos \theta_i \sin 2\theta_i + \chi_0 \sin \theta_i + (\chi_d - \chi_0) \sin^3 \theta_i$, $\Delta \mu = N \beta_{yyy} \cos \theta_i \sin 2\theta_i$.

3 实 验

实验制备的 LB 膜所用光学活性材料为半花菁 **E-N**-二十二烷基-4-[2-(4-二乙氨基)苯乙烯基]氢溴酸吡啶啉(简称为 **DAEP**),垫衬材料为花生酸(简称为 **AA**)^[3].LB 膜的制备是在芬兰制造的 **KSV5000** 双槽系统上完成的.亚相为 20°C 的二次去离子水,加入 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 使 pH 值保持在 5.8—6.2.以氯仿为溶剂,将半花菁和花生酸各配制成浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液并铺展到制膜系统的两个槽的水面上,压膜速度为 $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.在 $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (**AA**)和 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (**DAEP**)恒定表面压下将 Y 型交替多层膜淀积到具有亲水表面的尺寸为 $30 \text{ mm} \times 18 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的石英基板上.半花菁分子在基板上提时淀积,拉膜速度为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;花生酸分子在基板下压时淀积,拉膜速度为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.在此条件下制备了双层数为 15 的 Y 型 **DAEP/AA** 交替多层膜.整个淀积过程中的转移比始终保持在 1 ± 0.05 的范围内.样品制成后擦去一面,只保留另一面的 LB 膜以供测量.

测量二次谐波产生的实验装置如文献[4]所示.通过转动半波片可以改变入射光的偏振方向,样品放在一个可以绕其法线旋转的转盘上,以改变拉膜方向与 y 轴之间的夹角 ϕ , $\phi = 0^\circ$ 对应于拉膜方向在入射面内且与 y 轴平行.基频光以 45° 的固定入射角照射到样品上.实验中所用基频光是由脉宽 40 ps、重复频率 10 Hz、单脉冲能量约 1 mJ、光斑直径约 1 mm、波长 $1.064 \mu\text{m}$ 的一台锁模的 Nd:YAG 激光器提供.

4 结果和讨论

如图 2 所示, $\blacktriangle$ 和 $\blacksquare$ 分别表示拉膜方向平行和垂直于 y 轴, 透射二次谐波为 P 偏振 ($\alpha_a = 0^\circ$) 时, 得到的倍频光强度随入射光偏振方向变化的实验点. 实验表明, 当基频光偏振方向一定时, 拉膜方向平行于 y 轴的倍频光强度大于垂直于 y 轴方向的倍频光强度, 充分说明了基板平面内分子分布的各向异性. 当基频光为 S 偏振 ($\alpha_p = 90^\circ$) 时, 两种情况的二次谐波强度近似相等, 即附加的电偶极矩对倍频光的贡献近似为零, 证明附加的电偶极矩与拉膜方向基本上是平行的. 对应的两条虚线分别是由 (6) 和 (7) 式的理论计算结果. 由图中可以看出, 理论值和实验结果符合得相当好.

图 3 中 $\blacktriangle$ 和 $\blacksquare$ 是实验得到的透射二次谐波为 S 偏振 ($\alpha_a = 90^\circ$) 时, 拉膜方向平行和垂直于 y 轴二次谐波强度随基频光偏振方向 (α_p) 的变化关系. $\blacktriangle$ 对应拉膜方向平行于 y 轴, $\blacksquare$ 对应拉膜方向垂直于 y 轴, 虚线分别是由 (8) 和 (9) 式的理论计算值. 可以看到理论和实验结果两者符合得较好. 只是相比图 2 及图 4 来说偏差略大, 这是由于当透射二次谐波为 S 偏振时, 信号较弱从而引起较大的测量误差所致. 当 α_p 在 $0-180^\circ$ 之间变化时, 相应的倍频光强度是不同的, 也说明了分子在基板平面内分布的各向异性. 由 (8) 和 (9) 式, 当 $\alpha_p = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 时, 即入射光为 P 或 S 偏振, 不管拉膜方向与 y 轴平行还是垂直, 二次谐波强度均为零, 也就是 $I_{ps} = I_{ss} = 0$, 而实验结果 I_{ps} 和 I_{ss} 并不为零. 这是由于有机分

子具有各向异性, 当入射光为 P 偏振时, 不管拉膜方向与 y 轴平行还是垂直, 二次谐波强度均为零, 也就是 $I_{ps} = I_{ss} = 0$, 而实验结果 I_{ps} 和 I_{ss} 并不为零. 这是由于有机分

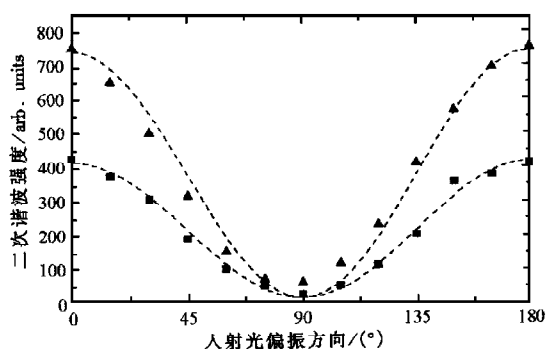


图 2 二次谐波 (P 偏振) 强度与入射光偏振方向的关系
 $\blacktriangle$, $\blacksquare$ 为实验点, 虚线为理论曲线

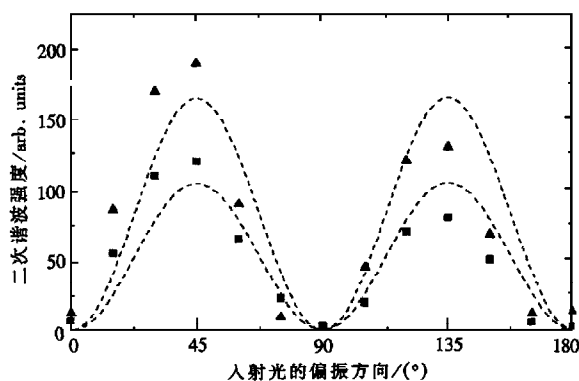


图 3 二次谐波 (S 偏振) 强度与入射光偏振方向的关系
 $\blacktriangle$, $\blacksquare$ 为实验点, 虚线为理论曲线

子准棒状结构近似及微扰理论中对其他二阶非线性系数张量元的忽略所致。

图 4 中●表示实验得到的基频光和倍频光皆为 P 偏振时二次谐波强度(I_{pp})随拉膜方向(ϕ)的变化情况,●到圆心的距离代表二次谐波强度的大小.虚线是(10)式的理论计算结果,可见理论和实验结果符合得非常好.图 4 表明,二次谐波强度随基板转动已不再是各向同性的了,不再呈 $C_{\infty v}$ 对称,而是一个沿拉膜方向的镜面对称。

上面的理论计算和实验结果证明,当水面上的单分子膜用垂直浸渍法向基板上淀积时,根据流体的动力学理论,由于摩擦和惯性以及基板的亲水表面和 DAEP 分子的亲水端的吸附作用,使得 DAEP 分子紧靠基板的亲水端和远离基板的疏水端的运动速度会有所不同,致使在拉膜过程中分子的疏水长链会发生向后的倾斜,从而导致在基板平面内沿拉膜方向附加的电偶极矩.分子在基板平面内某种程度上呈现规则排列,结果使得二次谐波强度随拉膜方向的变化表现出各向异性.把由拉膜引起的附加电偶极矩看成微扰,并利用微扰的方法进行处理是很精确的。

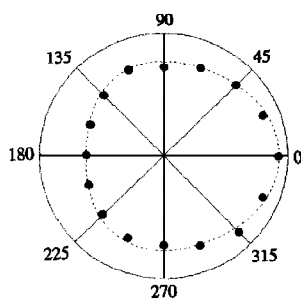


图 4 二次谐波强度(I_{pp})随拉膜方向的变化关系

5 结 论

由于拉膜引起的有机分子在基板平面内某种程度的规则取向,从而导致在基板平面内存在一个附加的电偶极矩并把它看成微扰,从理论上导出了二次谐波强度随入射光、出射光的偏振方向以及拉膜方向变化的表达式.结果表明,二次谐波强度不再是与基板的方位无关,而是随拉膜方向的改变而变化,二次谐波的大小沿拉膜方向呈镜面对称,表现出基板平面内分子排列的各向异性;同时表明,出射光为 P 偏振或 S 偏振二次谐波的振幅随入射光偏振方向的变化分别呈现余弦或正弦的平方关系.我们对几种常见的组态进行了实验研究,理论和实验结果相一致。

针对由拉膜引起的分子在基板平面内某种程度的规则取向看成微扰进行了讨论,对于其他原因引起的某种程度的规则取向而附加的电偶极矩不太大时(如加电场、光照等),微扰法同样适用,只是对于不同情况所影响的二阶非线性极化强度分量以及二阶非线性系数张量元不同而已。

- [1] Y. R. Shen, *Nature*, **337**(1989), 519.
- [2] K. Shirota, K. Kajikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *J. Japan. of Appl. Phys.*, **29**(1990), 750.
- [3] K. Han, X. Z. Lu, J. X. Xu *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**(1987), 2923.
- [4] J. H. Xu, X. Z. Lu, K. Han, G. P. Zhou, Z. M. Zhang, *Langmuir*, **13**(1997), 3187.

PERTURBATION THEORY AND EXPERIMENTAL STUDIES ON ANISOTROPY OF ORGANIC MOLECULAR FILMS

WANG WEN-JUN XU JIAN-HUA LU XING-ZE WANG GONG-MING WANG WEN-CHENG

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 19 October 1998; revised manuscript received 3 December 1998)

ABSTRACT

The optical anisotropy of organic molecular films induced by molecular reorientation was investigated by using the perturbation method. We presented theoretical formulae about the dependence of second harmonic generation (SHG) intensity on the polarization of fundamental beam, SHG beam and the dipping direction. The experimental studies and discussion were given under some special conditions. The experimental results agreed well with the theoretical calculation.

PACC: 7865; 4265K; 6817; 0230

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 19834030).