

有机/无机薄膜凝胶动态过程的 实时光学二次谐波产生研究^{*}

刘丽英 徐 雷 侯占佳 徐志凌 陈 杰 王文澄 李富铭

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点联合实验室, 上海 200433)

(1998 年 5 月 14 日收到; 1998 年 6 月 16 日收到修改稿)

采用实时光学二次谐波产生(SHG)测量方法, 以两亲性分子半花菁为掺杂探针分子, 对溶胶-凝胶技术制备的玻璃薄膜的凝胶干燥的动态过程进行了研究. 结合紫外-可见吸收光谱的测量, 发现: 因两亲性分子在膜中的自取向性可诱导出二阶光学非线性, 溶胶-凝胶技术制备的有机/无机复合膜的凝胶干燥过程可通过薄膜 SHG 强度的变化半定量地反映. 凝胶干燥收缩导致有序掺杂分子数减少, 膜片的光学非线性减弱. 该过程随薄膜处理温度的升高而急剧缩短; 另外, 有机分子在膜中的聚集程度随膜片处理温度的增加而很快减少.

PACC: 4265K; 8120; 4270

1 引 言

1980 年以色列人 Sagiv 提出^[1], 将含有两亲性有机分子(即分子的一端是亲水端, 另一端是疏水端)的溶液涂布于亲水或疏水基板时, 有机分子在基板上会自动站立起来. 如两亲性分子具有二阶非线性极化率(如半花菁, 其分子的二阶非线性极化率约为 1.27×10^{-28} esu^[2]), 则所形成的有机单分子层膜的有序排列将导致二阶光学非线性现象发生. 但 Sagiv 的方法只能做到单分子层膜, 原因在于, 在没有外加的束缚条件下, 分子很难一层一层地有序排列下去. 可以有多种方法对分子的排列施加束缚形成多层有序分子排列. 如, LB 技术^[3], 分子自组装技术^[4], 极化聚合膜^[5]等. 我们曾于 1997 年报道^[6]用溶胶-凝胶技术制备含两亲性有机分子半花菁的有机/无机复合膜, 玻璃基板上的这种复合膜中的有机分子显现出一定的自取向特性. 对一层 50 nm 的复合膜, 我们得到二阶非线性系数为 6.6 pm/V, 并证明了非线性来源于掺杂分子的取向.

溶胶-凝胶技术作为制备各类玻璃块材料和玻璃薄膜的简便有效的方法, 在近几年得到迅速的发展^[7]. 溶胶-凝胶过程中, 溶液历经水解、缩聚、凝胶、干燥、收缩等过程, 最后形成光学质量尚佳的玻璃材料. 动态地了解从溶胶到凝胶干燥的过程对制膜是非常重要的. 本文工作的出发点在于, 两亲性分子(如半花菁分子)在玻璃薄膜中有自取向性, 而自取向所形成的分子有序排列会因薄膜的凝胶干燥收缩而破坏. 因此, 采用实时光学二次谐波产生(SHG)测量方法, 以两亲性分子为探针分子, 即可获得溶胶-凝胶技术制备的薄膜的凝

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 69708005, 69808001)资助的课题.

胶干燥的动态过程. 结合紫外—可见吸收光谱的测量, 我们发现: 溶胶-凝胶技术制备的复合膜的凝胶干燥时间可通过薄膜 SHG 强度的变化半定量地反映, 该时间随薄膜处理温度的升高而急剧缩短; 另外, 薄膜中有机分子的状态也随温度的变化而有明显的变化. 有机分子的聚集程度随膜片处理温度的增加而很快减少; 处理温度的上升同时导致凝胶干燥收缩过程的加剧, 有序掺杂分子数减少. 然而, 即使是在较高温度下, 膜仍显现出一定的 SHG 信号, 此时信号可认为来源于最底层分子的有序性, 由于其与基板的作用较强, 有序性能保持住.

2 实 验

溶胶-凝胶的制备及实时 SHG 测量方法在我们以前的工作中已有详细的描述^[6], 这里只简单介绍如下: 0.025 mol 的半花菁与 1 mol 的正硅酸乙酯、水、盐酸混合后静置 2—3 天. 用旋转涂布法制得在 pyrex 玻璃基板上的薄膜样品. Nd:YAG 锁模激光器的基频光 (30 ps, 1.064 μm) 入射样品池, 样品池中膜片与入射光成 45° 角, 样品池可加热至 150℃ 以上. 样品产生的 SHG 信号由光电倍增管接收后, 取样积分器采样记录. 紫外—可见吸收光谱采用日本岛津公司的 UV-3101PC 分光光度计测量.

3 结果与讨论

图 1 是在不同温度下实时测量的样品 SHG 信号强度随时间的变化. 为便于比较, 图中 SHG 强度都经归一. 图 1 显示 SHG 强度在不同温度下的变化过程有明显的不同. 30℃ 时, SHG 强度随时间不断增加, 最后达到稳定. 50℃ 时, SHG 很快就达到最大值, 并在实验测量时间内始终稳定在最大值. 而在 72℃ 时, SHG 先快速上升, 然后迅速弛豫.

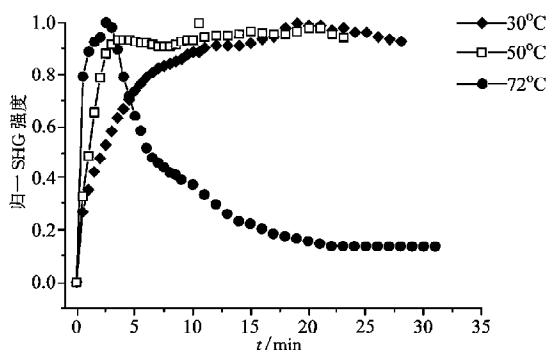


图 1 不同温度下薄膜产生的 SHG 信号随时间的变化

在以前的工作中, 我们已经知道 SHG 信号来源于掺杂半花菁分子的有序排列, 有序排列是在溶剂挥发过程中完成的, 这一过程在制膜完成后即结束. 但有序排列的分子由于有较强的质子化, 其非线性极化率不大, 故膜片的 SHG 强度并不大. 室温条件下, 去质子

化过程在制膜后的数小时内完成^[6].去质子化完成后,膜的 SHG 强度可有较大的增加.可以想象,对膜中有序排列的有机分子而言,去质子化与凝胶干燥收缩过程都在薄膜形成后发生,而它们所起的是两个相互竞争作用:去质子化会使具光学非线性活性的掺杂分子数增加,从而提高膜的光学非线性,去质子化过程不破坏分子的有序排列.相反,凝胶干燥会导致膜体积的急剧减小,即膜有明显的收缩.在有掺杂分子的情况下,基质收缩变形不可避免地会破坏掺杂分子的原有有序排列,引起膜的光学非线性的下降.图 1 的结果表明:(1)去质子化过程与凝胶干燥收缩过程均随温度的上升而变快;(2)在同样温度下,去质子化过程比凝胶干燥收缩过程要快得多;(3)去质子化过程对温度的要求要低得多.因为首先,温度较低时,只看到 SHG 的上升,说明低温时明显去质子化过程占主导地位.其次,随温度的升高,SHG 的上升(对应去质子化)及衰减速度(对应凝胶干燥)均明显变快.另外,即使在较高的处理温度时(如 72℃),也看到 SHG 信号先有一快速上升,说明此时基质的凝胶干燥过程仍要慢于去质子化的过程.

为了更细致地比较去质子化过程与凝胶干燥收缩过程随温度的变化,我们分别在 60℃, 67℃ 和 80℃ 实时测量了 SHG 随时间的演变.结果见图 2.可以明显地看到,60℃ 时,SHG 强度先快速达到最大,然后保持在最大值约 8 min,开始慢慢弛豫.

这条曲线较直观地区分出去质子化与凝胶干燥收缩两个过程.SHG 强度达到最大,可认为去质子化已经完成,但凝胶干燥收缩尚未开始.凝胶干燥收缩的起始时间可定在 SHG 强度开始弛豫的时刻.温度升高到 67℃,可看到 SHG 强度保持在最大值的时间明显减少,弛豫速度增加,表明随温度的上升,凝胶干燥收缩过程明显增快.所以,掺杂的半花菁分子的自取向有序性成为监测膜片凝胶干燥收缩起始时刻的灵敏探针.

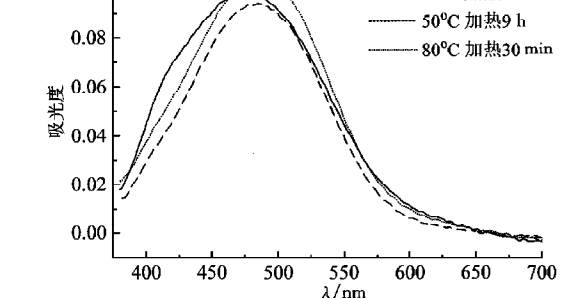


图 3 膜片在 50℃ 烘烤 30 min 与 9 h 的吸收谱,同时给出 80℃ 30 min 处理后的吸收谱.50℃ 9 h 烘烤后,聚集程度减小,吸收谱与 80℃ 处理后相似

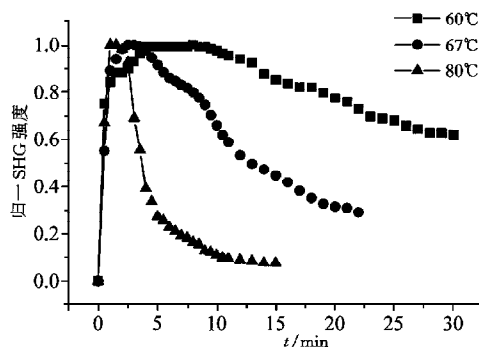


图 2 不同温度下膜片产生的 SHG 信号随时间的变化
60℃ 时 SHG 强度平台可明显地被观测到

为了解当温度低于 50℃ 时,凝胶干燥收缩过程是否仍然存在及掺杂分子聚集态的热运动分解是否仍有发生,我们将一膜片置于 50℃ 的烘箱内烘烤 9 h,测量得到其紫外-可见吸收谱如图 3 所示.同时我们给出 50℃ 和 80℃ 加热 30 min 后膜片的吸收谱.图中 50℃ 30 min 加热后的吸收谱在 410 nm 附近有一包络,对应于半花菁 H-聚集体的吸收.该吸收在 80℃ 加热后消失,说明高温加热同时导致聚集体分解.可以看

出,长时间加热后,吸收曲线更趋近于高温加热时的谱图.说明凝胶干燥的温度并不存在阈值,但干燥起始时间随温度的上升而急剧缩短.SHG 的测量也表明,长时间烘烤后膜面同样受到挤压而使样品的有序分子数减少,SHG 强度只有图 2 中 50℃ 膜片 SHG 强度的五分之一.

值得注意的是,温度较高时的实时 SHG 测量结果显示,SHG 强度的弛豫并不趋于零,而有一剩余强度.这一剩余强度可认为来自膜—基板界面附近分子的有序排列.因选用亲水基板(pyrex 玻璃),掺杂分子半花菁是两亲性分子,因此基板上及靠近基板的分子的有序排列能保留下来,而膜内部的分子有序性则因热运动及基质网络的收缩挤压而逐渐失去.此时即使降低温度,SHG 的强度没有增加,说明分子有序性的破坏是永久性的.

4 结 论

我们通过研究复合膜中有机分子自取向及分子状态与处理温度、时间的关系,获得溶胶-凝胶技术制备的薄膜的凝胶干燥收缩的动态过程.采用实时光学二次谐波产生(SHG)测量方法,结合紫外—可见吸收光谱的测量,我们发现:溶胶-凝胶技术制备的复合膜的凝胶干燥时间可通过薄膜 SHG 强度的变化半定量地反映.处理温度的上升导致凝胶干燥收缩过程的加剧,掺杂分子的有序度降低.然而,即使是在较高温度下,膜仍显现出一定的 SHG 信号,此时的有序性可认为来源于膜—基板附近分子的有序性,由于其与基板的作用较强,有序性能保持住.

- [1] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**(1980), 92.
- [2] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, I. R. Peterson, M. M. Ahmad, B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts, W. J. Feast, *J. Opt. Soc. Am.*, **B4**(1987), 950.
- [3] G. L. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature*, **368**(1994), 438.
- [4] D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. H. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(1990), 7389.
- [5] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 733.
- [6] Yu Jing, Liu Li-ying, Xu Lei, Wang Wen-cheng, Li Fu-ming; *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1125(in Chinese).
- [7] See for example, "Sol-Gel Optics IV" Proceedings of SPIE, **3136**(1997).

SECOND-ORDER OPTICAL NONLINEARITY INVESTIGATION ON THE GELLING PROCESS OF ORGANIC-DOPED SILICA FILM *

LIU LI-YING XU LEI HOU ZHAN-JIA

XU ZHI-LING CHEN JIE WANG WEN-CHENG LI FU-MING

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Electron and Ion Beams,*

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 14 May 1998; revised manuscript received 16 June 1998)

ABSTRACT

The gelling process of organic-doped silica film fabricated by sol-gel technique was investigated by using in situ second harmonic generation (SHG) measurement. SHG signal came from the doped hemicyanine molecules which automatically oriented in the film. We found that the SHG measurement can be used as a semi-quantitatively probe of the gelling process. The time of gelling was found to depend sensitively on the annealing temperatures. Film shrinkage during gelling resulted in disordering of the doped hemicyanine molecules, consequently, SHG intensity decreased during annealing.

PACC: 4265K; 8120; 4270

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69708005, 69808001).