

文章编号: 1001-4322(2005)04-0548-03

温度对稀土夹心双萘酞菁 LB 膜光学性质的影响*

王文军, 高学喜, 李淑红, 刘云龙, 吴成, 张山彪

(聊城大学 物理系, 山东 聊城 252059)

摘 要: 采用线性吸收谱和二次谐波产生技术研究了温度对具有中心对称结构的稀土夹心双萘酞菁化合物 LB 膜光学特性及其 LB 膜结构的影响。研究发现, 加热可以使其 LB 膜的结构及分子间的相互作用发生变化, 并形成 J 聚集, 从而使得吸收峰发生红移。稀土夹心双萘酞菁化合物约在 40 °C 时其二次谐波信号有一个极小值, 约在 65 °C 时该化合物发生相变, 使得二次谐波信号产生极大值, 二次谐波信号最小时温度可高达 180 °C, 说明该化合物的化学结构较为稳定。

关键词: Langmuir-Blodgett(LB)膜; 稀土夹心双萘酞菁; 二次谐波产生; 温度; 光学性质

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A

由于萘酞菁类化合物比酞菁类化合物具有更大的共轭体系, 共轭 π -电子更为丰富, 因此它们的性能在许多方面比相应的酞菁化合物优越得多, 例如, 萘酞菁类化合物的导电能力可达到 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比普通的酞菁化合物至少高一个数量级; 萘酞菁的最大吸收峰可达 750 nm 以上, 与半导体激光器的发射波长相当匹配; 萘酞菁化合物巨大的共轭 π -电子体系容易被极化, 有利于产生非线性光学效应。利用 Langmuir-Blodgett(LB)技术能够制备纳米尺度上精确可控的、有序排列的、非中心对称结构的超薄膜, 以实现大的宏观二阶非线性极化系数^[1~5]。

关于温度对酞菁蒸发膜的结构、电学性质、电光特性、线性光学以及非线性光学特性等的影响, 人们已做了大量的研究工作^[6~8], 本文利用线性稳态吸收谱和二次谐波产生技术研究了温度对具有中心对称结构的稀土夹心双萘酞菁化合物 LB 膜光学特性及其 LB 膜结构的影响, 并获得了一些有意义的结果。

1 实 验

实验所用的稀土夹心双萘酞菁化合物, 即双(四叔丁基萘酞菁)铕(NPC)是由中科院感光化学所合成的。NPC 分子的化学结构如图 1 所示。NPC 是由两个中心对称的四叔丁基萘酞菁分子中间夹着一个稀土元素构成的一个具有三明治结构的双(四叔丁基萘酞菁)铕。两个萘酞菁分子的八个取代基均为叔丁基 t-Bu。

为了制备 LB 多层膜, 以氯仿为溶剂将萘酞菁衍生物配制成浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液铺展到亚相为超纯水的界面上, 超纯水的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。LB 多层膜的制备是在德国 R&K 公司制造的 Lang

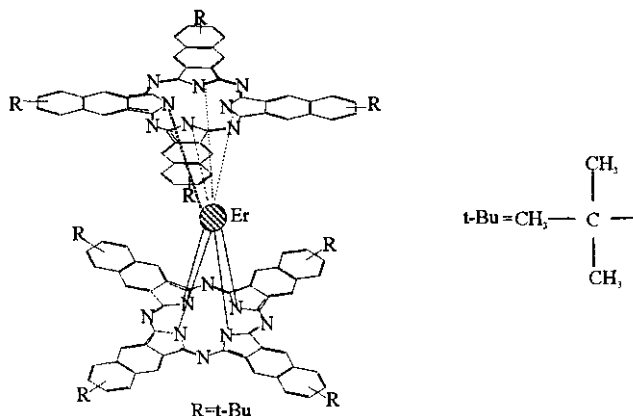


Fig. 1 Chemical structure of naphthalocyanine molecules for NPC (R=t-Bu)

图 1 双(四叔丁基萘酞菁)铕(NPC)分子的化学结构(R=t-Bu)

* 收稿日期: 2004-10-19; 修订日期: 2004-12-31

基金项目: 山东省自然科学基金项目资助课题(Y2003A02); 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 王文军(1962—), 男, 山东烟台人, 理学博士, 聊城大学物理系教授, 现主要从事激光技术、非线性光学及其超快过程的研究; E-mail: phywwang@163.com.

muir 槽制膜系统上完成的。表面压对分子的面积(π -A)等温线可由 Wilhelmy 型的压力测量系统测量并自动记录。在 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 恒定表面压下, 采用水平附着的方法, 将气-液界面的单层膜转移到经疏水处理的、维度为 $11 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 的玻璃基板上, 转移比近似为 1。所制备的 LB 膜为 X 型膜。

紫外可见吸收谱是在一台日本生产的 U-3000 型光谱仪上获得的。在所有的测量中, 入射光沿样品法线方向入射, 并用一块空基板或氯仿溶剂(对溶液而言)作参考。所有样品的吸收谱是在加热到确定温度后保持 5 min, 再冷却至室温后进行测量的, 温度误差为 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。测量二次谐波产生的实验装置如文献[9]所示。一台锁模 Nd:YAG 激光器产生的脉冲宽度 35 ps、重复率 10 Hz、脉冲能量 1.5 mJ、波长 $1.064 \text{ }\mu\text{m}$ 的基频光通过透红外滤光片以 45° 照射到样品的表面上。反射光通过一块隔红玻璃 F_2 及透 532 nm 的干涉滤光片, 二次谐波信号用光电倍增管探测后通过 Boxcar 平均积分器输入到计算机进行处理。样品的温度由温度控制器来控制, 其精度在 $\pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内。

3 结果与讨论

图 2 是测量的 NPC 钬 LB 膜加热到不同温度前后及其溶液的可见吸收谱。图 2(a) 为 NPC 钬溶液的可见吸收谱, 可见 NPC 在溶液 LB 膜中主要是以单体的形式存在^[10]。图 2(b) 中实线和虚线分别为 101 层的 LB 膜加热到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 前和后的可见吸收谱; 图 2(c) 为 35 层的 LB 膜加热到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 前和后的可见吸收谱; 图 2(d) 为 26 层的 LB 膜加热到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 前和后的可见吸收谱。当加热到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 样品的可见吸收谱在短波部分稍有减弱, 而在 NPC 的 Q 带附近吸收谱不变, 说明分子间的相互作用可能有所变化, 但吸收带对应的 π -电子体系没有变化。当将 LB 膜加热到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 后(图 2(c)), 其吸收谱的形状基本不变, 但吸收谱的 Q 带发生了红移, 说明加热到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 后分子的化学结构没有改变, 吸收强度的增加可能是由于分子在 LB 膜中的排列和分子间的相互作用发生了变化, 部分分子形成了 J 聚集。当将 LB 膜加热到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 后(图 2(d)), 与加热到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的情况相近, 只是吸收谱红移的程度更大, 且吸收进一步增加。说明分子的排列、分子间的相互作用以及聚集的程度进一步发生变化。

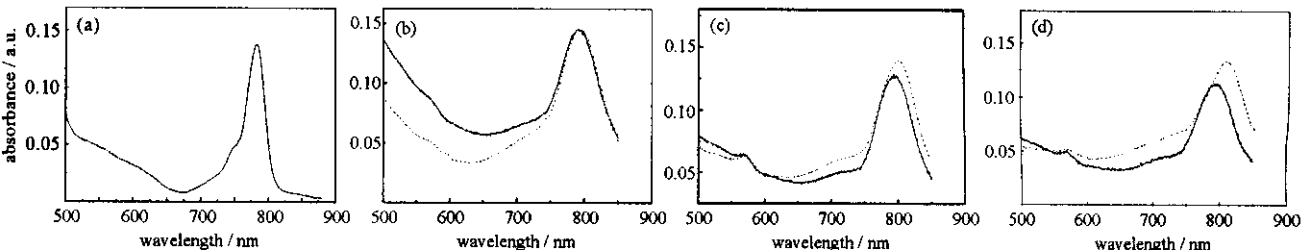


Fig. 2 Visible absorption spectra of NPC before (solid line) and after (dash line) heated to different temperature in the LB films and solution (a): NPC solution, (b): 101 layers LB films heated to $70 \text{ }^\circ\text{C}$, (c): 35 layers LB films heated to $120 \text{ }^\circ\text{C}$, (d): 26 layers LB films heated to $180 \text{ }^\circ\text{C}$

图 2 NPC 分子 LB 膜加热到不同温度前(实线)后(虚线)及溶液的可见吸收谱

(a): NPC 溶液, (b): 101 层 LB 膜加热到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, (c): 35 层的 LB 膜加热到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, (d): 26 层的 LB 膜加热到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$

图 3 是 NPC 26 层的 LB 膜 SHG 信号随温度的变化。由图可见, 在开始时, SHG 信号随温度的升高而减弱, 大约在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 SHG 信号达到极小值。这可能是由于分子排列的热致无序、分子间的相互作用减弱及分子异构化等原因所致。当温度高于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, SHG 信号随温度的升高而增强, 在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到极大值。这是由于 NPC 发生了一级相变所致。继续升高温度, SHG 信号又随温度的增加而减弱, 直到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 趋于最小值。这是由于分子的热致无序和分子异构化的加剧、J 聚集体的形成等原因造成的, 甚至使 LB 膜结构破坏。

实验中也观察了 SHG 的恢复实验, 当 LB 膜加热到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 然后冷却到室温, 信号并没有恢复, 而在十几个小时后信号几乎可以完全恢复。这也说明了加热到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 LB 膜的结构并没有破坏, 分子在 LB 膜中由于热致无序、聚集体的离解等过程的恢复是一个慢过程。

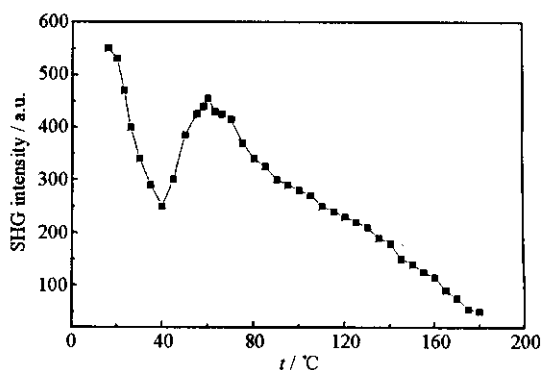


Fig. 3 Temperature dependence of SHG intensity of 26 layers bi-(tetra-tert-butyl-naphthalocyaninato)-orbium LB films

图 3 26 层双(四叔丁基萘酞菁)钬 LB 膜的 SHG 强度随温度的变化

当 LB 膜加热到 70 ℃, 两天后 SHG 信号也没有恢复, 说明加热后萘酞菁 LB 膜的相变是一个较为稳定的结构。当 LB 膜加热到 120 ℃后, SHG 信号也不能恢复, 说明此时已导致 LB 膜的层状结构有所改变。

4 结 论

利用线性吸收谱和二次谐波产生技术研究了温度对具有中心对称结构的稀土夹心双萘酞菁化合物 LB 膜光学特性及其 LB 膜结构的影响。研究发现, 加热可以使双(四叔丁基萘酞菁)铟的 LB 多层膜中的分子发生异构、分子间的相互作用产生改变, 形成 J 聚集体, 从而导致线性吸收谱的吸收峰发生红移。二次谐波强度随着温度的变化, 开始时由于分子的热致无序、分子间的相互作用减弱及分子异构化等原因, 二次谐波产生信号随温度的升高而减弱, 而后二次谐波产生信号随温度增加而增强。由于相变, LB 膜在 65 ℃时二次谐波产生信号都出现了一个极大值。随着温度进一步升高, 由于分子的热致无序和分子异构化的加剧、J 聚集体的形成等原因, 二次谐波产生信号再次逐渐减小, 甚至使 LB 膜结构遭到破坏, 最后达到最小值, 此时温度可高达 180 ℃, 说明具有中心对称结构的稀土夹心双萘酞菁化合物的化学结构较为稳定。

参考文献:

- [1] Roberts G. Langmuir-Blodgett films[M]. New York: Plenum Press, 1990. 20.
- [2] 叶成, 习斯 J. 分子非线性光学的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 138. (Ye C, Zyss J. Molecular nonlinear optical theory and practice. Beijing: Chemistry Industry Press, 1996. 138)
- [3] 杨帆, 沈军, 吴广明, 等. 溶胶-凝胶光学薄膜的激光损伤研究[J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(5):439—443. (Yang F, Shen J, Wu G M, et al. Laser damage of Sol₂Gel thin film. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(5): 439—443)
- [4] Luo T, Zhang W, Gan F X. Temperature dependence of optical properties and structure of tetranonyl phthalocyanine copper Langmuir-Blodgett films[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **223**: 368.
- [5] 庄欣欣, 谭奇光, 林翔, 等. KDP 晶体的杂质与光学性能分析[J]. 强激光与粒子束, 2001, **13**(4):390—392. (Zhuang X X, Tan Q G, Lin X, et al. Impurities analysis and optical properties of KDP crystals. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, **13**(4):390—392)
- [6] Zhang Z, Verma A L, Nakashima K, et al. Thermal behavior of Langmuir-Blodgett films of 5-(4-N-octadecylpyridyl)-10,15,20-tri-p-tolylporphyrin studied by ultraviolet-visible and infrared spectroscopies[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **326**: 211—216.
- [7] Van Elshocht S, Verbiest T, De Schaezen G, et al. Beneficial effect of heating on the morphology and second-order nonlinear optical efficiency of anisotropic thin films[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **323**: 340—344.
- [8] Miyamoto A, Nichogi K, Taomoto A, et al. Structural control of evaporated lead-phthalocyanine films[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **256**: 64—68.
- [9] 王文军, 陆兴泽, 徐建华, 等. 半花菁 LB 多层膜二次谐波产生的温度特性研究[J]. 中国激光, 2001, **A28**(5):443—446. (Wang W J, Lu X Z, Xu J H, et al. Investigation on temperature properties of second harmonic generation in hemicyanine Langmuir-Blodgett multilayer films. *Chinese J Lasers*, 2001, **A28**(5):443—446)
- [10] 王文军, 张山彪, 孟祥国, 等. 稀土夹心双萘酞菁 LB 膜的非线性光学特性研究[J]. 原子与分子物理学报, 2003, **20**(4):507—510. (Wang W J, Zhang S B, Meng X G, et al. Studies on properties of nonlinear optics and spectra for the bi-(tetra-tert-butyl-naphthalocyaninato)-orbium in Langmuir-Blodgett films. *Chin J Atomic and Molecular Physics*, 2003, **20**(4): 507—510)

Influence of temperature on rare earth sandwich double naphthalocyanines Langmuir-Blodgett multilayer films

WANG Wen-jun, GAO Xue-xi, LI Shu-hong, LIU Yun-long, WU Cheng, ZHANG Shan-biao

(Department of Physics, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Using linear absorption spectra and second harmonic generation(SHG) technique, the influence of temperature on optical properties and Langmuir-Blodgett(LB) films structure of rare earth sandwich double naphthalocyanines were investigated. The absorption spectra show that the LB film structure and interaction between the molecules have been changed by heating. The bi-(tetra-tert-butyl-naphthalocyaninato)-orbium molecules formed J-aggregates in LB films, which resulted in absorption spectra red shift. A maximum of the second harmonic generation signal intensity was observed at about 65 ℃ due to a first-order phase transition. The minimum of the second harmonic generation signal intensity was obtained at about 180 ℃, which means that the molecule structure is stable.

Key words: Langmuir-Blodgett film; Rare earth sandwich double naphthalocyanines; Second harmonic generation; Temperature; Optical properties