七甲川菁染料 H-聚集体薄膜的线性及三阶非线性光学性能研究

元以中 康海峰 孙真荣* 王祖赓

(光谱学与波谱学教育部重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062; 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237.

* 联系人, E-mail: zrsun@phy.ecnu.edu.cn)

摘要 采用旋涂法制备了一种七甲川菁染料的超薄膜, 利用原子力显微和紫外-可见吸收光谱等技术对膜的形貌和线性光谱性质进行了研究表征, 结果表明染料在薄膜中形成了有序而稳定的 H-聚集体. 前向简并四波混频技术研究表明由于分子的聚集作用引起三阶非线性极化率的增大, 利用集体谐振子模型初步分析和讨论了产生非线性效应增强的内在机制.

关键词 旋涂膜 H-聚集体 三阶非线性光学

有序分子聚集体的构筑和它们的非线性光学特性是当今分子光电子学领域的一个非常活跃的研究热点^[1,2]. 菁染料作为一类高性能的多功能生色团, 近年来, 人们对这类分子和它们的聚集体的光电和非线性光学性能的研究已显示出极大的兴趣^[3,4], 大量理论和实验的研究结果表明, 与其单体相比, 菁染料的J-聚集体表现出更高的稳定性和更加优异的非线性光学特性^[5-7], 因而有望在未来的全光开关、全光计算和光学逻辑门等光子型器件的研究和开发中得到广泛应用. 与此形成鲜明对比的是, 对于菁染料的另一类聚集体——H-聚集体的非线性光学的研究报道目前国内外却相当有限, 这可能主要归因于它们结构的不稳定性以及制备上的困难, 而这方面的系统研究将有助于我们深入揭示不同聚集体的结构、排列方式和有序程度与其宏观非线性光学特性间的关系, 从而为实现它们的材料化和制备高性能的分子光子器件奠定基础. 基于此, 本文首先通过简单的旋涂技术成功地制备了一种性能相当稳定的七甲川菁染料HC的H-聚集体的超薄有序膜, 在对它的形貌与结构进行充分表征的基础上, 采用时间分辨的前向简并四波混频技术测量了它的三阶非线性光学极化率, 并初步分析了聚集体结构对三阶非线性光学性能的影响.

1 实验

本实验所用的七甲川菁染料 HC 参照文献[3]方法

合成, 其结构经红外光谱、核磁共振氢谱、质谱和元素分析确证, 如图1. 2,2,3,3-四氟-1-丙醇(tetra-fluoropropanol, TFP, >99.9%)购于Acros Organics公司, 使用前未经纯化. 采用直径为 30 mm的双面抛光BK-7玻璃为基底, 基片在使用前按如下方法处理: 丙酮中超声处理 30 min后, 依次用铬酸洗液和无水乙醇洗涤, 最后用大量去离子水冲洗并用干燥的N₂流吹干. 为制备HC的旋涂膜, 将HC配成浓度为 30 g/L的TFP溶液, 超声振荡使其充分溶解, 经 0.22 μm过滤头过滤, 用CHEMAT KW24A型旋转涂膜机甩涂在BK-7玻璃基片上, 控制合适的转速和时间即可获得高质量的HC的均匀固态薄膜.

图1 七甲川菁染料 HC 的分子结构

利用 SPA300HV 型原子力显微镜(AFM)进行薄膜形貌表征. 采用 Hitachi U-3000 型紫外-可见光谱仪测定 HC 的溶液和薄膜的 UV-Vis 吸收光谱. 膜厚用

2006-10-15 收稿, 2007-02-05 接受

国家自然科学基金(批准号: 10234030和10574046)、国家重点基础研究发展计划(编号: 1999075204)、教育部新世纪人才计划(批准号: NCET-04-0420)、高等学校博士点基金(批准号: 20050269011)和上海市教委曙光学者计划(批准号: 03SG23)资助项目

ZD-003 型椭圆偏振仪测定.

采用前向简并四波混频(forward-DFWM)技术研究待测样品的三阶非线性光学性能, 实验装置如图 2. 光源为 Nd:YAG 激光器的倍频光(输出波长 532 nm), 脉宽 35 ps, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量 3.0 mJ. 激光经 2 个小孔准直后, 被两块半透半反镜 BS₂ 和 BS₃ 分成光强近似相等的 3 束光 k_1 , k_2 和 k_3 . 经由延迟线 G₁, G₂ 和透镜 L 聚焦后入射到样品上. 3 束光相对于透镜光轴的夹角约为 2°. 在 k_4 方向接收到共轭信号, 该信号经光阑消除杂散光后, 由光电二极管 PD₂ 接收, 并送入取样积分器 Boxcar 和计算机进行处理.

实验中, 调节光路使 k_1 , k_2 和 k_3 同时到达样品, 记录产生的共轭信号 I_4 . 在同样的实验条件下, 测量参考样品(CS₂)所产生的共轭信号强度 I_{4r} , 由下式求得待测样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和非线性折射率 n_2 :

$$\chi^{(3)} = \sqrt{\frac{I_4}{I_{4r}}} \frac{l_r}{l} \left(\frac{n}{n_r} \right)^2 \left\{ \frac{a l e^{\frac{1}{2} a l}}{1 - e^{-a l}} \right\} \chi_r^{(3)}, \quad (1)$$

$$n_2 = \frac{12\pi}{n} \chi^{(3)}, \quad (2)$$

式中 α 是样品的线性吸收系数, n 是线性折射率, l 为相互作用长度, 下标 r 代表参考样品 CS₂, 在 532 nm

处样品的 n_r 和 $\chi_r^{(3)}$ 分别为 1.61 和 6.8×10^{-13} esu^[8].

2 结果与讨论

2.1 菁染料薄膜的形貌表征

原子力显微技术是表征薄膜表面微结构与形貌的一种非常有效的手段. 图 3 为本实验制备的厚度为 346 nm 的菁染料 HC 的旋涂膜的平面及三维 AFM 图像, 由图 3 可以看出薄膜表面只有非常细微的起伏, 仅为 1 nm 左右, 说明该薄膜的表面平整程度已基本达到分子水平, 在已报道的有机旋涂膜中这样平整的结构是非常少见的. 此外, 我们还发现染料 HC 在薄膜中以比较规整的颗粒形态存在, 且颗粒尺寸分布较为均一, 约为 50 nm, 颗粒排列紧密, 边界清晰可见. 根据以上信息, 可初步推断染料在旋涂膜中形成了有序的聚集体结构.

2.2 菁染料薄膜的线性吸收特性

为了进一步表征染料 HC 在旋涂膜中的聚集形态, 我们对它在稀溶液和薄膜状态下的线性吸收特性进行了比较, 结果如图 4, 其中虚线为 HC 在 1×10^{-5} mol/L 无水乙醇溶液(通光厚度为 1 cm)中的吸收曲线, 可近似认为是染料单体的光谱行为; 而实线是相应的旋涂膜的吸收光谱. 由图 4 可知, 染料单体的峰值吸收波长位于 738 nm 处, 对应于分子由基态 S_0 到第一

图 2 前向简并四波混频实验装置示意图

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSB2007-52-7-748>

图3 染料HC旋涂膜的平面及三维AFM照片

图4 染料HC在无水乙醇稀溶液(虚线)和旋涂膜(实线)中的紫外-可见吸收光谱

激发单重态 S_1 的 π - π^* 轨道跃迁,与之相比,染料旋涂膜的吸收波长发生了显著的蓝移,其 $\lambda_{\max}$ 为633 nm,且谱线出现了一定程度的展宽,这说明染料在旋涂膜中是以H-聚集体的形式存在的。

上述现象可从Kasha等人^[9]提出的一维Frenkel激子耦合模型得到很好的解释,当 N 个分子因电偶极矩的相互作用而彼此靠近时,分子的 N 重简并的第一激发单重态 S_1 将分裂为 N 个非简并的单激子能级。理论计算表明,当分子中心的联线与分子跃迁偶极矩矢量之间的夹角 $\theta > 54.7^\circ$,即分子间彼此平行且发生面对面(face-to-face)的紧密堆砌(H-聚集体)时,由基态向高能级的单激子态的跃迁几率将远大于向低能级单激子态的跃迁几率,同时由于激子能级的窄带隙

特性,由后者产生的弱吸收带将被前者对应的主吸收带湮没,因此,与单体相比,H-聚集体在吸收光谱上即表现为峰值吸收波长的蓝移和谱线的展宽;反之,当 $\theta < 54.7^\circ$,即分子间以头-尾相接的方式(J-聚集体)堆积时,则只可能发生由基态向最低能级的单激子态的跃迁,因而在吸收光谱上应表现为一个强而尖锐的、红移的峰值吸收。根据上述模型,同时结合图4的实验结果和前面的AFM数据,可以充分肯定,染料HC在旋涂的过程中自发形成了有序的H-聚集体。

2.3 菁染料薄膜的三阶非线性光学特性

我们分别测定了染料HC的旋涂膜及其无水乙醇稀溶液(1×10^{-5} mol/L)的三阶非线性光学参数,测量结果见表1。由表1可见,染料在形成H-聚集体后,它的非线性光学响应大大增强,在相同的测试条件下,其旋涂膜的 $\chi^{(3)}$ 和 n_2 值比在溶液中提高了一个数量级。

表1 染料HC在无水乙醇稀溶液和旋涂膜中的线性及三阶非线性光学参数

	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$	n_2/esu
HC 溶液	738	3.31×10^{-13}	9.15×10^{-12}
HC 薄膜	633	2.21×10^{-12}	3.2×10^{-11}

HC分子可看作由电子给体(electron-donor, D)和电子受体(electron-acceptor, A)经共轭七甲川链共价连接的D- π -A体系,它们与激光场的超快相互作用会导致分子中不同位置的 π 电子密度的瞬时变化,由此

产生一系列光诱导的电子-空穴对(光生激子)^[8]. 按照 Schulz 和 Tretiak 等人^[10,11]建立的电子体系的集体谐振子(CEO)模型, 我们认为分子聚集体的三阶非线性光学响应来源于其内部产生的所有光生激子的非谐运动的贡献之和, 它的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的数值则在一定空间范围内与光生激子的特征相干尺寸 $L_\rho^{(3)}$ 有关, $L_\rho^{(3)}$ 由下式给出^[10]:

$$L_\rho^{(3)} \equiv \left[N_0 \sum_{m,n} |\rho_{mn}|^2 \right]^{-1} \left[\left(\sum_{m,n} |\rho_{mn}| \right)^2 \right], \quad (3)$$

式中, N_0 是构成聚集体的分子总数, ρ_{mn} 为分子聚集体在外光场激励下的含时单激子密度矩阵, 它由相应的定态项 $\bar{\rho}_{mn}$ 和光诱导的多阶含时项 $\delta\rho_{mn}^{(k)}(t)$ 共同组成, 可定量表达如下^[10]:

$$\rho_{mn}(t) = \bar{\rho}_{mn} + \delta\rho_{mn}^{(1)}(t) + \delta\rho_{mn}^{(2)}(t) + \delta\rho_{mn}^{(3)}(t) + \dots, \quad (4)$$

其中 $\delta\rho_{mn}^{(k)}(t)$ 对应于 ρ_{mn} 在外场作用下的 k 阶贡献, 本研究中 $k=3$. 由(3)和(4)式可知 $\chi^{(3)}$ 随 $L_\rho^{(3)}$ 的增大而增大, 且 $L_\rho^{(3)}$ 在 1 到 N_0 的范围内变化, 其具体取值主要依赖于聚集体中分子排列的有序程度和聚集体的分子密度^[12,13]. 本实验中, 由于 HC 分子在稀溶液中的分布是无序的, 而且单位体积的 HC 分子数目有限, 于是光生激子仅能在单个分子空间离域, 即 $L_\rho^{(3)}$ 较小, 因此难以形成分子间的非线性光学响应. 而当 HC 的聚集状态由稀溶液转变为有序的 H-聚集体薄膜后, 它的分子密度和分子排列的规整性都将大大增加, 这样体系在外光场激励下产生的光生激子不仅存在于分子内部, 还将在组成 H-聚集体的部分或全部分子间离域, 引起 $L_\rho^{(3)}$ 的显著增加, 使体系产生相干的非线性光学响应, 进而导致 $\chi^{(3)}$ 的大幅度提高. 此外, 由于 HC 分子两端电子给体和受体取代基的静电相互作用在 H-聚集体内部形成了一定强度的库仑势场, 这也能在一定程度上提高光生激子的分离效率并加快它们在聚集体中的传输速度, 从而对 $\chi^{(3)}$ 的增加起到积极的作用.

3 结论

通过控制合适的成膜条件, 制备了七甲川菁染料 HC 的 H-聚集体的超薄有序膜, 利用 AFM 和 UV-Vis 吸

收光谱对膜的形貌和结构进行了详细的表征, 皮秒 forward-DFWM 技术测量了三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和非线性折射率 n_2 等重要参数, 研究表明微结构的有序性和分子密度的显著增加引起 H-聚集体非线性响应的大大增强, 且该增强效应主要来源于光生激子在分子聚集体空间内的强烈离域作用.

参 考 文 献

- 1 Stupp S I, LeBonheur V, Walker K, et al. Supramolecular materials: Self-organized nanostructures. *Science*, 1997, 276: 384—389[DOI]
- 2 Li H M, Zhou Y S, Li Y L, et al. Fabrication and nonlinear optical properties of ultrathin films containing sulfonate functionalized fullerenes. *Chem Phys Lett*, 2004, 383: 230—234[DOI]
- 3 Mishra A, Behra R K, Behra P K, et al. Cyanines during the 1990s: A review. *Chem Rev*, 2000, 100: 1973—2011[DOI]
- 4 Ushiroda S, Ruzycski N, Lu Y, et al. Dye sensitization of the anatase (101) crystal surface by a series of dicarboxylated thiacyanine dyes. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5158—5168[DOI]
- 5 Ohta K, Yang M, Fleming G R. Ultrafast exciton dynamics of J-aggregates in room temperature solution studied by third-order nonlinear optical spectroscopy and numerical simulation based on exciton theory. *J Chem Phys*, 2001, 115: 7609—7621[DOI]
- 6 Markov R V, Plekhanov A I, Shelkovnikov V V, et al. Nonlinear optical properties of one-dimensional organic molecular aggregates in nanometer films. *Microelectron Eng*, 2003, 69: 528—531[DOI]
- 7 Vannikov A V, Grishina A D, Shapiro B I, et al. Photoelectric, nonlinear optical and photorefractive properties of polyimide doped with J-aggregates of cyanine dye. *Chem Phys*, 2003, 287: 261—271[DOI]
- 8 Brédas J L, Adant C, Tackx P, et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects. *Chem Rev*, 1994, 94: 243—278[DOI]
- 9 Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi M A. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl Chem*, 1965, 11: 371—392
- 10 Schulz M, Tretiak S, Chernyak V, et al. Size scaling of third-order off-resonant polarizabilities. Electronic coherence in organic oligomers. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 452—459[DOI]
- 11 Tretiak S, Mukamel S. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chem Rev*, 2002, 102: 3171—3212[DOI]
- 12 Meier T, Zhao Y, Chernyak V, et al. Polarons, localization, and excitonic coherence in superradiance of biological antenna complexes. *J Chem Phys*, 1997, 107: 3876—3893[DOI]
- 13 Subramanian V, Evans D G. Excitation energy transfer in model light-harvesting antennae. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 1085—1095[DOI]