

УДК 539.216.2:535

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ СПИРОПИРАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

В. А. Барачевский¹, И. А. Масляницын, В. В. Савранский, Г. К. Чудинова¹,
В. Д. Шигорин, Н. Т. Шонова²

С помощью ГВГ исследованы доменная структура и квадратичные оптические восприимчивости пленок Ленгмюра–Блоджетт спиропиранового красителя. Проведены квантово-химические расчеты компонент тензора молекулярной гиперполяризуемости. Определена ориентация молекул красителя относительно подложки.

Спиропирановые красители, обладающие ярко выраженными фотохромными свойствами [1] и значительными оптическими нелинейностями (см., например, [2]), интенсивно исследуются в последние годы с целью создания устройств обработки и хранения информации. Для практического применения большой интерес представляют пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) этих красителей. Несмотря на их относительную изученность, вопросы, связанные с доменной структурой ПЛБ, по-прежнему актуальны, т.к. образование крупных (по сравнению с длиной волны второй гармоники) доменов делает ПЛБ оптически неоднородными, что затрудняет, а в ряде случаев делает невозможным их практическое применение.

Цель настоящей работы – исследование ПЛБ стабильной фотоформы спиропиранового красителя (I), структурная формула которой приведена на рис. 1, методом генерации второй гармоники (ГВГ).

¹Институт химической физики РАН.

²Институт физики твердого тела Болгарской АН.

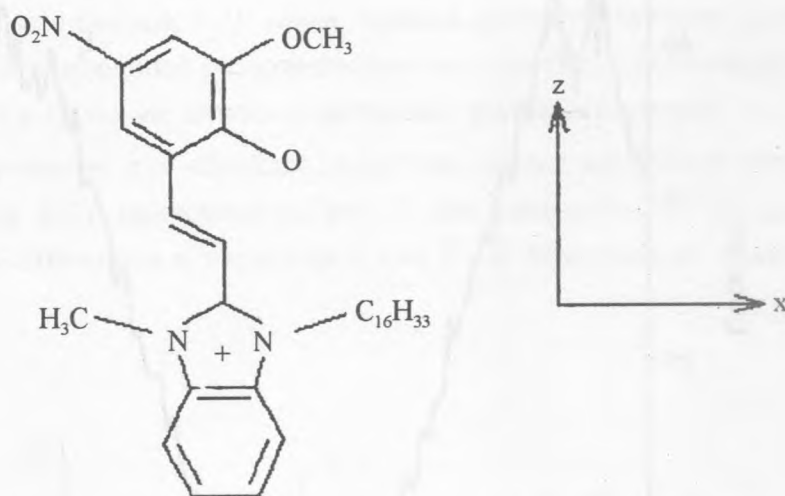


Рис. 1. Структурная формула исследованного соединения (I) и молекулярная система координат.

Нами были исследованы моно- и мультислойные ПЛБ (I) как X -, так и Z -типа. Нанесение ПЛБ происходило с поверхности водной субфазы ($pH = 6,9$) при поверхностном давлении 30 мН/м и температуре 18°C и проводилось методом Ленгмюра-Блоджетт (Z -тип). В качестве гидрофильных подложек использовались пластины плавленого кварца, очищенные по стандартной методике (см., например, [3]). Гидрофобные подложки представляли собой аналогичные пластины, покрытые 10 слоями стеариновой кислоты. Спектры пропускания полученных образцов в УФ и видимом диапазонах измерялись на спектрофотометре "Shimazu-1500". Измерения нелинейно-оптических свойств пленок проводились на установке, описанной ранее [4]. Для оценки степени однородности пленок и возможности их дальнейшего использования в экспериментах проводилось сканирование поверхности образцов p -поляризованным пучком накачки ($YAG : Nd$ лазер, $\lambda = 1,064 \text{ мкм}$, $\tau = 30 \text{ нс}$, $E = 1 \text{ мДж}$), который фокусировался на образец в пятно диаметром $w = 1 \text{ мм}$, при фиксированном угле падения. Для отобранных ПЛБ измерялась зависимость интенсивности прошедшей волны второй гармоники (ВГ) от угла падения пучка накачки $I(\theta_i)$. В последнем случае проводились эксперименты как с s -, так и с p -поляризованным излучением накачки; регистрировалось p -поляризованное излучение.

Сканирование поверхности образцов показало, что достаточно однородными и при-

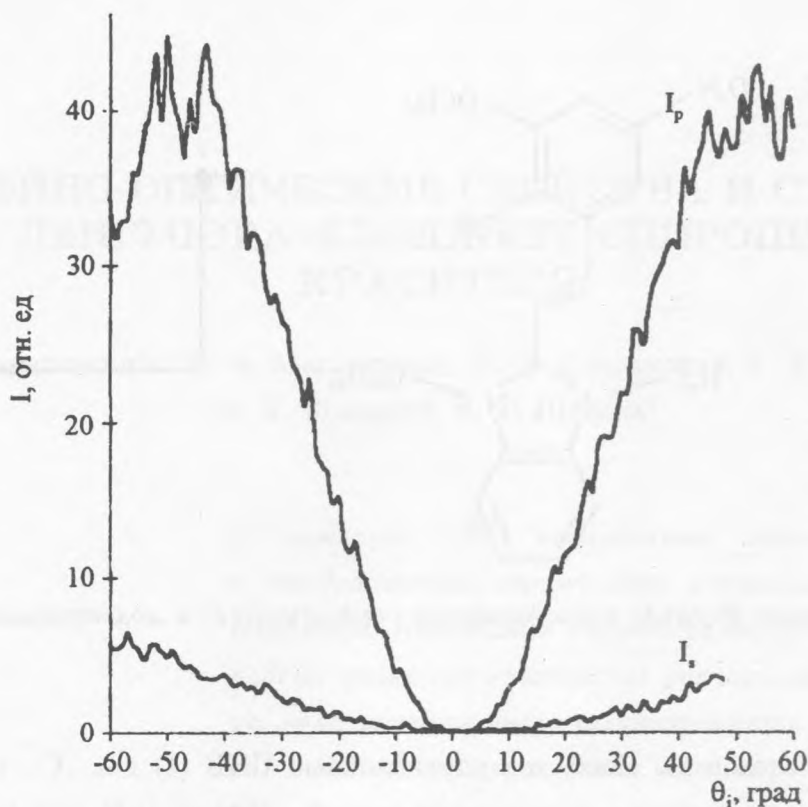


Рис. 2. Зависимость интенсивности ВГ I от угла падения накачки θ_i (угл.град) для ПЛБ, полученной с использованием водной субфазы с $pH = 6,9$. Индексы s и p соответствуют s - и p -поляризациям излучения накачки.

годными для дальнейших исследований являются ПЛБ, полученные на гидрофильных подложках независимо от метода их нанесения. На рис. 2 представлены графики, характеризующие угловые зависимости интенсивности ВГ в одном из таких образцов. Вид зависимости $I(\theta_i)$ на рис. 2 характерен для оптически однородных пленок, когда средний размер домена r значительно меньше длины волны второй гармоники λ [5]. При получении мультислойных пленок коэффициент переноса в методе ЛБ для первого и 2-3 последующих слоев был близок к единице, тогда как для более высоколежащих слоев он уменьшался до 0,3, что свидетельствовало о неудовлетворительном переносе пленки с поверхности водной субфазы на твердую подложку. Исследования зависимости интенсивности ГВГ от числа слоев также подтвердили это, выявив зависимость более слабую, чем квадратичная, которая следует из предположения о неизменности плотности и ориентации молекул красителя во всех слоях ПЛБ. Для повышения эф-

фektivности процесса нанесения была использована смесь (I) со стеариновой кислотой в равных мольных долях. При таком составе удалось получить высокие значения коэффициента переноса для первых 7–10 слоев. Однако соответствующие измерения ГВГ свидетельствовали о значительной разориентации молекул в высоколежащих слоях, что, по-видимому, связано с сильным диполь-дипольным взаимодействием.

Результаты, полученные для образцов, приготовленных на водной субфазе, содержащей 0,05M раствор KCl , приведены на рис. 3. Вид зависимости $I(\theta_i)$ по сравнению с рис. 2 значительно изменился и характерен для ПЛБ, содержащих крупные ($r \geq \lambda$) домены [5].

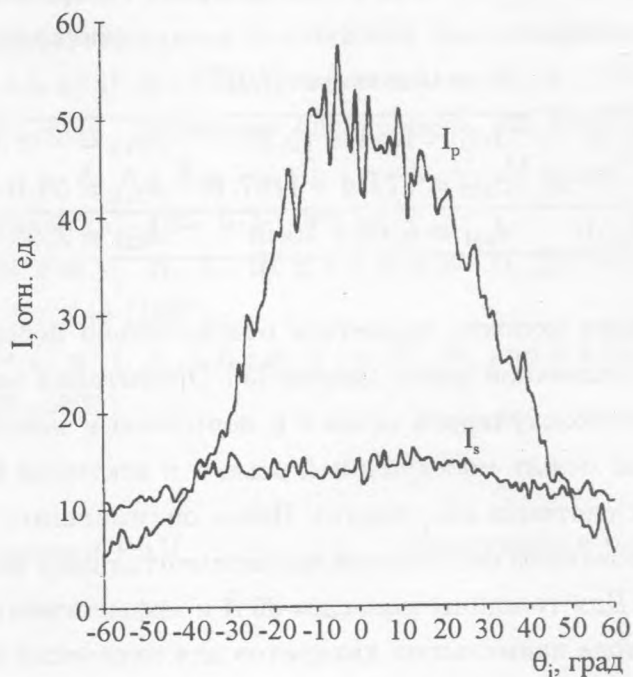


Рис. 3. Зависимость интенсивности ВГ I от угла падения накачки θ_i (угл.град) для ПЛБ, полученной с использованием в качестве субфазы 0,05M водного раствора KCl . Индексы s и p соответствуют s - и p -поляризациям излучения накачки.

Изучение спектров поглощения исследованных образцов в УФ и видимом диапазонах выявило два максимума: длинноволновый пик с энергией перехода $E_{max} = 2,49$ эВ и более слабую полосу в УФ области ($E_{max} = 3,68$ эВ). Расчетные значения E , полученные

с помощью полуэмпирического квантово-химического метода CNDO/S с учетом межмолекулярного взаимодействия [6], оказались равными 2,51 и 3,75 эВ соответственно. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений E свидетельствует о надежности использованной схемы расчета компонент тензора молекулярной гиперполяризуемости β_{ijk} , которые приведены в таблице 1. Поскольку энергия кванта ВГ достаточно близка к энергии длинноволнового перехода, то для отдельных β_{ijk} характерно значительное резонансное возрастание, а сами компоненты имеют комплексный вид.

Т а б л и ц а 1

Ненулевые значения компонент тензоров молекулярной гиперполяризуемости β_{ijk} (в ед. $10^{-40} \text{ м}^4/\text{В}$) и квадратичной оптической восприимчивости d_{IJK} (нм/В) исследованных ПЛБ

$\beta_{111} = 43,1 + 1,3i$	$\beta_{133} = 18,4 + 15,9i$	$\beta_{113} = -49,0 - 3,8i$
$\beta_{311} = -85,4 - 67,4i$	$\beta_{333} = 679,4 + 1157,0i$	$\beta_{313} = 59,0 + 59,9i$
$d_{311} = 6,32 + 9,51i$	$d_{131} = 6,66 + 10,0i$	$d_{333} = 2,93 - 1,13i$

Определение ориентации молекул красителя относительно поверхности подложки проводилось с помощью описанной ранее модели [3]. Ориентация задавалась средним значением угла θ_0 между молекулярной осью z и нормалью к плоскости подложки Z и средним значением угла между молекулярной осью x и вектором $\mathbf{n}_z \times \mathbf{n}_Z$ (\mathbf{n}_z и \mathbf{n}_Z — орты в соответствующих системах координат). Поиск оптимальных значений углов θ_0 и α_0 проводился с использованием полученных экспериментальных зависимостей $I(\theta_i)$ и расчетных значений β_{ijk} . Для толщины монослоя 30 Å и эффективного объема фрагмента 1800 Å^3 с помощью метода наименьших квадратов для оптически однородной пленки получены значения $\theta_0 = 84^\circ$ и $\alpha_0 = 0^\circ$. Соответствующие ненулевые компоненты тензора квадратичной оптической восприимчивости ПЛБ приведены в табл. 1. Аналогичные расчеты, проведенные в случае пленки, содержащей крупные домены, дают $\theta_0 \approx 90^\circ$ при любых значениях угла α_0 . Найденные значения θ_0 показывают, что в обоих случаях длинная ось молекулы лежит (или почти лежит) в плоскости подложки. Следует отметить важность определения размеров доменов для обработки экспериментальных данных. Так, обработка результатов измерений, полученных при $\theta_i = 45^\circ$ для крупнодоменной ПЛБ, в предположении оптической однородности этой пленки приводит к завышению d_{311} в 6, а d_{333} — в 300 раз.

Таким образом, нами исследованы с помощью ГВГ доменная структура и квадратичные оптические восприимчивости монослойных пленок Ленгмюра-Блоджетт спиропиранового красителя. Показано, что размер доменов в ПЛБ зависит от состава субфазы. Проведены квантово-химические расчеты компонент тензора молекулярной гиперполяризуемости. Установлено, что длинная ось молекулы лежит в плоскости подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект N 96-02-16709-а).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Наука, Л., 1967.
- [2] Ando E., Suzuki M., Moriyama K., and Morimoto K. *Thin Solid Films*, **178**, 103 (1989).
- [3] Беловолова Л. В., Масляницын И. А., Савранский В. В., Шигорин В. Д. *Квантовая электроника*, **23**, 553 (1996).
- [4] Kaminskii A. A., Butashin A. V., Maslianitsin L. A. et al., *Phys. Status Solidi (a)*, **125**, 671 (1991).
- [5] Масляницын И. А., Шигорин В. Д., Юдин С. Г. *Квантовая электроника*, **24**, 449 (1997).
- [6] Maslianitsin I. A., Shigorin V. D., and Shipulo G. P. *Chem. Phys. Lett.*, **194**, 355 (1992).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 4 декабря 1997 г.