

УДК 539.216.2:535

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ 4-СУЛЬФАМИД-4'-ОКТАДЕЦИЛОКСИАЗОБЕНЗОЛА

И. А. Масляницын, В. Д. Шигорин, С. Г. Юдин¹

С помощью генерации второй гармоники исследованы нелинейно-оптические свойства и структура пленок Ленгмюра - Блоджетт 4 - сульфамид - 4' - октадецилоксиазобензола. Показано, что в пленках отсутствуют крупные домены (≥ 1 мкм), обычно препятствующие практическому использованию подобных объектов. Квантово-химические расчеты молекулярных гиперполяризуемостей в рамках предложенной модели позволили определить ориентацию молекул. Установлено, что длинная ось азобензольного фрагмента отклонена от нормали к подложке на угол 18° .

Как известно [1], полярные структуры, полученные на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), представляют большой интерес для различных областей науки и техники. В последние годы ведется интенсивное изучение нелинейно-оптических свойств таких структур, что связано с их возможным использованием в устройствах оптоэлектроники. Более десятка подобных исследований, в том числе и самое первое [2], посвящены производным азобензола. Методом генерации второй гармоники (ВГ) нами впервые изучены нелинейно-оптические свойства молекулярных монослоев 4-сульфамид-4'-октадецилоксиазобензола СООБ и структура образованных им пленок ЛБ. Отметим, что пьезо-, пиро- и электрооптические свойства пленок ЛБ СООБ были исследованы ранее [3].

¹Институт кристаллографии РАН.

Для получения пленок ЛБ СООБ, структурная формула которого приведена на рис. 1, использовалась ленгмюровская установка [3]. Нанесение пленок ЛБ на подложки происходило с поверхности водной субфазы ($pH = 6,0 - 6,2$) при поверхностном давлении 30 мН/м и температуре 20°C методом Ленгмюра–Шефера. Исследование нелинейно-оптических свойств полученных пленок проводилось на модифицированной установке, описанной в [4]. Источником накачки служил лазер АИГ: Nd^{3+} (длина волны 1064 нм). Длительность импульса составляла 30 нс , энергия в импульсе – 5 мДж . Излучение фокусировалось на исследуемый образец в пятно диаметром 1 мм . Усреднение проводилось по 50 импульсам, погрешность измерения интенсивности ВГ СООБ не превышала 15%. Область пропускания фильтров и квадратичная зависимость наблюдаемого сигнала от мощности излучения накачки свидетельствовали о том, что регистрировалось излучение ВГ. В качестве эталона использовалась плоскопараллельная пластинка кварца, установленная под углом падения θ_i , соответствующим максимуму осцилляций Мейкера. Для оценки степени однородности пленок и возможности их дальнейшего использования в экспериментах проводилось двумерное сканирование поверхности образца с шагом 1 мм пучком излучения накачки и регистрация сигнала ВГ. Измерения проводились на подложках, имеющих пленку лишь с одной стороны. При этом угол падения на образец p -поляризованного излучения накачки составлял 45° , и регистрировалось p -поляризованное излучение ВГ. Полученные таким образом карты пространственного распределения $I(x, y)$ позволяли отбирать достаточно однородные образцы, для которых измерялись зависимости $I(\theta_i)$. В этих экспериментах образцы вращались вокруг взаимно-перпендикулярных осей, лежащих в плоскости подложки. Измерение $I(\theta_i)$ осуществлялось с шагом 1° в интервале $0^\circ \leq \theta_i \leq 60^\circ$ в обе стороны от нормали к поверхности подложки (далее будем считать, что θ_i принимает значения от -60° до 60°). Излучение накачки имело как s -, так и p -поляризацию. Расчет теоретических зависимостей $I_s(\theta_i)$ и $I_p(\theta_i)$ проводился по формулам (6.8) и (6.18) из работы [5], модифицированным нами для системы пленка ЛБ – изотропная подложка – чистая поверхность подложки. Зависимости $I(\theta_i)$ использовались для определения квадратичных оптических восприимчивостей пленок, а молекулярные гиперполяризуемости оценивались с помощью полуэмпирического метода CNDO/S [6].

Вид полученных кривых $I_s(\theta_i)$ и $I_p(\theta_i)$ аналогичен приведенным в [7]. Было установлено, что для каждого конкретного образца значение как I_s , так и I_p определяется углом θ_i , поляризацией излучения накачки и, в пределах погрешности эксперимента, не зависит от выбора оси вращения образца (т.е. от его азимутальной ориентации).

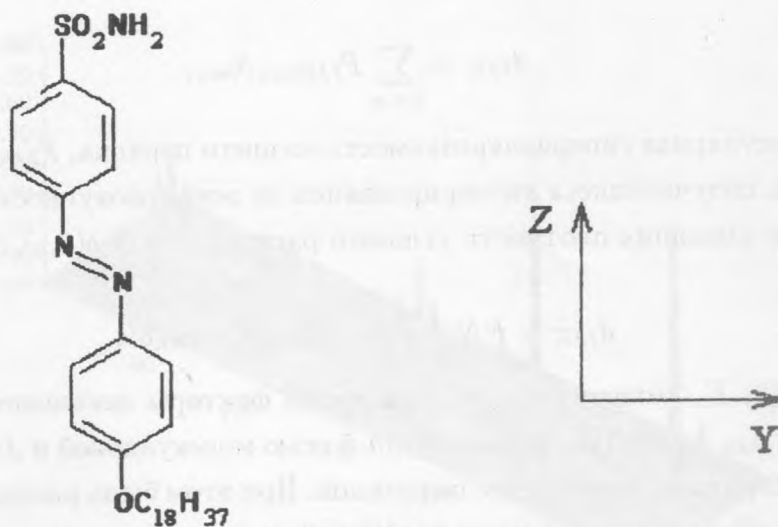


Рис. 1. Структурная формула 4-сульфамид-4'-октадецилоксиазобензола и молекулярная система координат.

Кроме того, во всех случаях сигнал $I_p(\theta_i = 0^\circ)$ был на уровне шума, что меньше величины I_p (в диапазоне $45^\circ \leq \theta_i \leq 60^\circ$) в ~ 100 раз. Подобные результаты указывают на то, что, во-первых, симметрию тензора квадратичной оптической восприимчивости d_{IJK} исследованных пленок можно описать группой ∞m и, во-вторых, исследованные пленки являются оптически однородными, т.е. в них отсутствуют крупные монокристаллические домены ($\geq 1 \text{ мкм}$). Поскольку частота ВГ лежит в области прозрачности ($\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ нм}$ [8]), то применимо правило Клейнмана и тензор d_{IJK} в этом случае имеет две независимые компоненты:

$$d_{311} = d_{322} = d_{131} = d_{113} = d_{232} = d_{223}; d_{333}.$$

В пленках, характеризующихся тензором d_{IJK} симметрии ∞m , вид $I_s(\theta_i)$ определяется лишь компонентой d_{311} . Найденное из $I_s(\theta_i)$ методом наименьших квадратов значение d_{311} использовалось далее для нахождения оптимального значения d_{333} из $I_p(\theta_i)$. Наилучшее согласие с экспериментом (при толщине монослоя 39 \AA [9]) было достигнуто для $|d_{311}| = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ СГСЭ}$ и $|d_{333}| = 3,9 \cdot 10^{-9} \text{ СГСЭ}$, причем $d_{311}d_{333} > 0$.

Установление ориентации молекул в пленке осуществлялось методом, описанным в предыдущей работе [7], когда выражения для компонент тензора d имеют вид

$$d_{IJK} = \sum_{l,m,n} P_{IJKlmn} \beta_{lmn}, \quad (1)$$

где β_{lmn} – молекулярная гиперполяризуемость низшего порядка, P_{IJKlmn} – структурные коэффициенты, получающиеся интегрированием по всей совокупности молекул, образующих пленку и имеющих плотность углового распределения $\rho(\theta, \varphi, \alpha)$:

$$d_{IJK} = FN \int \rho(\theta, \varphi, \alpha) a_{Ii} a_{Jm} a_{Kn} d\Omega. \quad (2)$$

В выражении (2) F – множитель, учитывающий факторы локального поля, N – плотность молекул, a_{Jm} – косинус угла между m -й осью молекулярной и J -й осью лабораторной системы координат, связанной с подложкой. При этом была рассмотрена следующая модель углового распределения молекул. Угол θ_0 между осью \mathbf{z} (см. рис. 1) и нормалью к плоскости подложки \mathbf{Z} одинаков для всех молекул красителя. Ось \mathbf{y} составляет с вектором $[\mathbf{zZ}]$ также постоянный угол α_0 . Углы θ_0 и α_0 имеют смысл средних значений истинного распределения молекул. Распределение по азимутальному углу φ равномерное. Плотность углового распределения имеет вид

$$\rho(\theta, \varphi, \alpha) = \frac{1}{2\pi \sin \theta_0} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\alpha - \alpha_0). \quad (3)$$

При вычислении F было использовано выражение для факторов Лоренца из [10], которое дает для типичных значений показателя преломления величину 2,84; плотность молекул в пленке составляла $1,33 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [11]. Для оценки входящих в (1) величин β_{lmn} были рассчитаны энергии переходов и матричные элементы модифицированного оператора дипольного момента $\mu'_{ij} = \mu_{ij} - \mu_{\infty} \delta_{ij}$ [10]. Результаты расчета слабо зависят от конформации рассчитываемой структуры, в частности, от ориентации сульфамидной группы относительно связанного с ней бензольного кольца. Теоретические значения энергии E перехода $S_0 \rightarrow S_2$ и соответствующего ему $\Delta\mu_{22}$ незначительно отличаются от экспериментальных величин [8, 11]. Рассчитанные таким образом значения β_{lmn} использовались в (1) для поиска методом наименьших квадратов оптимальных значений θ_0 и α_0 (исследовались оба случая: $d_{311} > 0, d_{333} > 0$ и $d_{311} < 0, d_{333} < 0$). В первом случае были получены значения $\theta_0 = 105^\circ, \alpha_0 = 54^\circ$ и $\theta_0 = 105^\circ, \alpha_0 = 126^\circ$, а во втором – $\theta_0 = 18^\circ, \alpha_0 = 312^\circ$ и $\theta_0 = 18^\circ, \alpha_0 = 228^\circ$ (результаты расчетов для второго случая приведены на рис. 2). Известно, что толщина монослоя примерно равна длине молекулы [9], поэтому второй вариант оказывается предпочтительнее: поскольку угол $C-O-C$ составляет $120^\circ - 124^\circ$, а угол $C-C-C$ в алифатическом "хвосте" – $112,5^\circ$ [12], то в этом

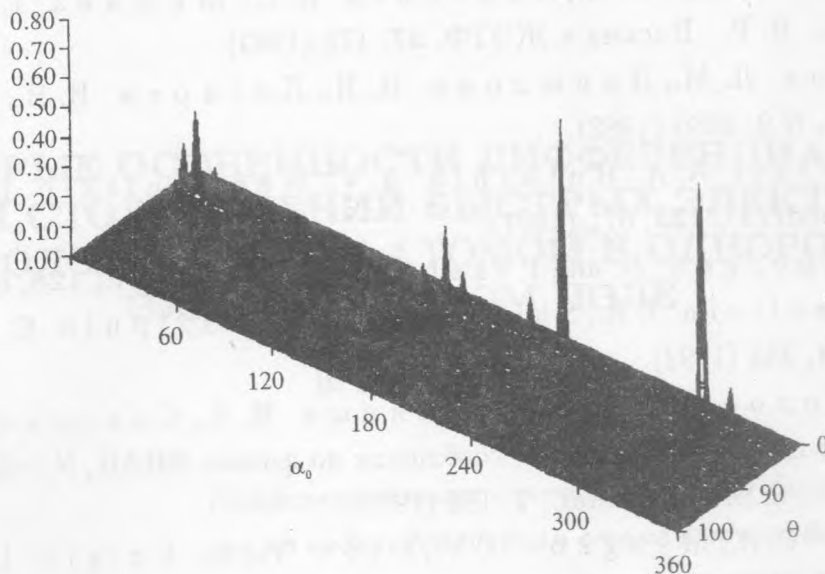


Рис. 2. Результаты расчета по методу наименьших квадратов оптимальных значений углов θ_0 и α_0 , определяющих ориентацию молекул. По оси Z отложена величина, обратная минимизируемой.

случае длинный "хвост" образует с осью Z угол $\sim 6^\circ$, и величина проекции молекулы на ось Z близка к максимальной. Среднее значение $\langle \cos \theta \rangle$ оказывается больше полученного в [11] с помощью линейного Штарк-эффекта. Это можно объяснить тем, что в данной работе для измерений использовались наиболее однородные участки образцов с максимальной величиной сигнала.

Таким образом, нами получены пленки 4-сульфамид-4'-октадецилоксиазобензола, для которых впервые определены все независимые компоненты тензоров квадратичной оптической восприимчивости и молекулярной гиперполяризуемости низшего порядка. С помощью ГВГ обнаружено отсутствие крупных доменов, обычно препятствующих практическому применению подобных пленок, а также установлена ориентация молекул.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты N 96-02-16709-а и 95-02-03541).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Блинов Л. М. УФН, **155**, 443 (1988).

- [2] Акципетров О. А., Ахмедиев Н. Н., Мишина Е. Д., Новак В. Р. Письма в ЖЭТФ, **37**, 175 (1983).
- [3] Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Лазарев В. В., Юдин С. Г. ФТТ, **24**, N 9, 2686 (1982).
- [4] Kaminskii A. A., Butashin A. V., Maslianitsin I. A., et al. Phys. Status Solidi (a), **125**, 671 (1991).
- [5] Bloembergen N. and Pershan P. S. Phys. Rev., **128**, 606 (1962).
- [6] Maslianitsin I. A., Shigorin V. D., and Shipulo G. P. Chem. Phys. Lett., **194**, 355 (1992).
- [7] Беловолова Л. В., Масляницын И. А., Савранский В. В., Шигорин В. Д. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 1-2, 62 (1995).
- [8] Blinov L. M. Mol. Mat., **1**, 183 (1992).
- [9] Novak V. R., Myagkov I. V., Lvov Yu. M., Feigin L. A. Thin Solid Films, **210**, **211**, 631 (1992).
- [10] Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. Под ред. Д. Шемлы и Ж. Зисса. М., Мир, 1989.
- [11] Blinov L. M., Dubinin N. V., Mikhnev L. V., Yudin S. G. Thin Solid Films, **120**, 161 (1984).
- [12] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 24 июля 1996 г.