

УДК 621

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ РОДАМИНА 6Ж

Л. В. Беловолова, И. А. Масляницын, В. В. Савранский, В. Д. Шигорин

Продемонстрирована возможность получения амфифильных молекул родамина 6Ж, не содержащих ковалентно-связанных с этой молекулой гидрофобных "хвостов". Показано, что ленгмюровские монослои дают больший выход второй гармоники, чем адсорбированные из раствора. Сделана оценка квадратичной оптической восприимчивости ленгмюровской пленки.

В настоящее время одним из наиболее перспективных путей создания новых эффективных нелинейно-оптических материалов являются ленгмюровские методы [1]. Для получения пленок с высокими квадратичными оптическими восприимчивостями необходимо сориентировать молекулы таким образом, чтобы вклады отдельных молекул увеличивали общий эффект. Обычно этому условно соответствует ориентация молекул преимущественно в одном направлении. Возможность получения подобных структур определяется степенью ориентации молекул на границе раздела воздух – субфаза, а также процессом переноса образовавшегося упорядоченного монослоя на подложку. Последний этап характеризуется, в основном, двумя противоположными тенденциями: возрастанием степени ориентации молекул за счет их взаимодействия с подложкой и стремлением этих молекул, как правило обладающих значительным дипольным моментом, образовать за счет диполь-дипольного взаимодействия centrosymmetricную структуру, не обладающую квадратичной восприимчивостью.

Целью настоящей работы является изучение ориентирующего действия гидрофильной и гидрофобной поверхностей подложки на степень ориентации молекул в ленгмюровских пленках. В качестве объекта исследования была выбрана хорошо известная [2, 3] молекула родамина 6Ж (Р6Ж), т.к. она обладает характерными атрибутами молекул

с высокими нелинейно-оптическими свойствами: протяженной системой сопряженных связей и заместителями различной природы.

Для придания молекуле Р6Ж амфифильных свойств, необходимых для образования ленгмюровских пленок, был применен метод электростатического связывания молекулы красителя с молекулой диоктилсульфосукцината натрия (АОТ) в слабополярном растворителе – хлороформе.

Родамин 6Ж и АОТ фирмы Sigma использовались без предварительной очистки и растворялись в хлороформе в молекулярном отношении 1 : 1 до концентрации 10^{-3} М. Ленгмюровские пленки получали нанесением этого раствора на поверхность водной субфазы ленгмюровской ванны лабораторного изготовления (на установке Langmuir mini-trough), для которой при объеме водной субфазы 170 мл площадь поверхности составляла 176 см^2 . Процесс протекал при 20°C и поверхностном давлении 30 мН/м. В качестве подложек с гидрофильной поверхностью использовались пластинки плавленого кварца, очищенные по стандартным методикам хлороформом, раствором бихромата калия в серной кислоте и путем плазменной очистки в потоке азота. Перенесение на гидрофильную подложку монослоя Р6Ж-АОТ, сформированного на поверхности субфазы, производилось методом Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) при скорости подъема подложки 10 – 30 мм/мин. Для придания кварцевым подложкам гидрофобных свойств на их поверхность наносился монослой стеариновой кислоты. В этом случае перенос монослоя Р6Ж-АОТ осуществлялся по методу Шефера, а в качестве субфазы использовали $0,3 \cdot 10^{-3}$ М раствор CdCl_2 .

Для исследования нелинейно-оптических свойств полученных пленок использовалась модифицированная установка, описанная 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 не превышала 15%. Область пропускания фильтров и квадратичная зависимость наблюдаемого сигнала от мощности излучения накачки свидетельствуют о том, что регистрировалось излучение второй гармоники (ВГ). В качестве эталона использовалась пластина $\alpha\text{-SiO}_2$, установленная под углом, соответствующим максимуму осцилляций Мейкера. Измерялась зависимость интенсивности ВГ I от угла падения излучения накачки θ . Вращение образцов вокруг взаимно перпендикулярных осей, лежащих в плоскости подложки (параллельных и перпендикулярных направлению подъема для пленки, полученной методом ЛБ), осуществлялось с шагом 1° в интервале

$0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$. Измерения проводились на подложках, имеющих пленку лишь с одной стороны.

В экспериментах использовалось как *s*-, так и *p*-поляризованное излучение пакачки (в первом случае вектор электрического поля перпендикулярен плоскости падения, во втором – лежит в этой плоскости), при этом наблюдалось лишь *p*-поляризованное излучение ВГ. Далее обозначения *s* и *p* будут относиться лишь к поляризации основного излучения.

Анализ полученных зависимостей $I(\theta, \phi)$, где ϕ – азимутальный угол, показал, что для каждого конкретного образца и заданной поляризации значение I определяется лишь полярным углом θ и не зависит от ϕ в пределах погрешности эксперимента. Кроме того, во всех случаях сигнал $I(\theta = 0^\circ)$ не превышал шума, что меньше величины $I(\theta = 60^\circ)$, по крайней мере, в 20 раз. Эти результаты указывают на то, что симметрию тензора квадратичной оптической восприимчивости поверхностей можно описать группой ∞m .

Для сравнения различных образцов использовались значения огибающей $I(\theta)$ при $\theta = 60^\circ$. Максимальный сигнал ВГ был получен для монослоя Р6Ж-АОТ, нанесенного методом ЛБ на гидрофильную подложку. В то же время для монослоя, перенесенного по методу Шефера на гидрофобную подложку, получены интенсивности ВГ такие же, как от чистой подложки. Высокое ориентирующее действие гидрофильной подложки подтверждает результаты для адсорбированной пленки Р6Ж. Эта пленка образовывалась на подложке при нанесении на ее поверхность капли раствора Р6Ж в хлороформе и последующего испарения растворителя.

Т а б л и ц а 1

Результаты измерений второй гармоники

Подложка	Метод	Пленка	Поляризация	I
Гидрофильная	Ленгмюра-Блоджетт	Р6Ж-АОТ	<i>s</i>	1,0
			<i>p</i>	6,25
Гидрофобная	Шефера	Р6Ж-АОТ	<i>s</i>	0,07
			<i>p</i>	1,0
Гидрофильная	Адсорбция	Р6Ж	<i>s</i>	0,5
			<i>p</i>	1,75
Гидрофильная	—	—	<i>s</i>	0,07
			<i>p</i>	1,0

Результаты измерения интенсивности ВГ приведены в таблице 1. Все значения I нормированы на величину сигнала от чистой подложки при p -поляризации излучения накачки. В конце таблицы указаны значения I для чистой подложки.

Отношение I^p/I^s составляет соответственно 6,5 и 3,5 для ЛБ и адсорбированной пленок. Последнее значение хорошо коррелирует с приводимой в [2] (для пленки Р6Ж, адсорбированной из этанола) величиной $I^p/I^s = 2$.

Зависимости $I(\theta)$ позволяют определить компоненты тензора квадратичной оптической восприимчивости поверхности $d_{ijk}^{(s)}$, куда входят вклады поверхности подложки и собственно пленки. Среда, обладающая симметрией oom , характеризуется компонентами $d_{311} = d_{322}$ и d_{333} (ось x_3 перпендикулярна плоскости подложки, а ось x_2 - плоскости падения излучения накачки). Поскольку в выражение для $I^s(\theta)$ входит лишь $d_{322}^{(s)}$, тогда как соответствующее выражение для $I^p(\theta)$ зависит от $d_{311}^{(s)}$ и $d_{333}^{(s)}$, то вначале, из кривой $I^s(\theta)$ по методу наименьших квадратов определялось значение $d_{322}^{(s)}$, которое использовалось в дальнейшем для получения величины $d_{333}^{(s)}$ из графика $I^p(\theta)$. Значение $d_{311}^{(s)}$ составило $1,28 \cdot 10^{-15}$ ед. СГСЭ для ленгмюровской пленки, нанесенной на гидрофильную подложку, и $0,53 \cdot 10^{-15}$ ед. СГСЭ для пленки, адсорбированной из раствора. Теоретические кривые $I^p(\theta)$ имели относительно слабую зависимость от $d_{333}^{(s)}$. Это позволило в обоих случаях для $|d_{333}^{(s)}|$ в качестве оценки сверху принять значение $0,75 \cdot 10^{-15}$ ед. СГСЭ.

Таким образом, нами продемонстрирована возможность получения амфифильных молекул Р6Ж, не содержащих ковалентно-связанных с этой молекулой гидрофобных "хвостов". Показано, что ленгмюровские монослои дают бóльший выход ВГ, чем адсорбированные из раствора. Получена оценка квадратичной оптической восприимчивости пленки.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ N 94-02-03239-а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Chemla D. S. and Zyss J., eds., Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, vols. 1, 2, Academic Press, Orlando, 1987.
- [2] Heinz T. F., Chen C. K., Ricard D., Shen Y. R., Phys. Rev. Letters, 48, N7, 478 (1982).
- [3] Marowsky G., Gierulski A., Steinhoff R., Dorch D., Eidenschnik R., Rieger B., J. Opt. Soc. Amer. B, 4, N6, 956 (1987).

- [4] Kaminskii A. A., Butashin A. V., Mill B. V., Mironov V. S., Rozov S. R., Sarkisov V. D., Shigorin V. D., Phys. Status Solidi (a), 125, N2, 671 (1991).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 20 января 1995 г.