

用表面二次谐波检测 L-B 单分子膜层的聚合*

俞公达

(苏州大学激光研究室)

陈刚 李乐 章志鸣

(复旦大学物理系)

提 要

本文首次报道用光学二次谐波实验检测 L-B 膜分子单层的聚合。膜层的非线性极化率的改变可用原子基团和价键理论解释。实验结果还提示,紧邻于表面的那层单体分子层的聚合先于其它原分子层。

关键词: L-B(Langmuir-Blodgett)膜; 共轭双键; 二次谐波。

一、引 言

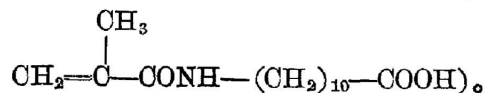
近年来的研究表明,光学二次谐波对于表面和界面现象是一种前途的检测工具,例如,探测晶态物质表面结构^[1]、表面吸附现象^[2]、界面分子的相变^[3]、以及确定表面吸附分子的非级性极化系数^[4]等。

本文目的在于研究用表面二次谐波检测 L-B 膜单分子层的聚合。由于 L-B(Langmuir-Blodgett)膜的厚度可精确控制到单个有机分子层水平(几十 Å),目前人们正致力于在分子电子学、微光电器体制作方面应用 L-B 超薄膜及超分子结构的研究,其中,突出的问题就是膜的热稳定性及机械稳定性,因而关于 L-B 膜聚合的研究已引起人们越来越多的注意^[5]。目前国内亦有用 ATR 方法监测聚合过程中 L-B 膜层光学厚度的变化^[6]。

聚合过程中的有关原子基团及价键等微观变化通常用红外、紫外、或核磁共振来检测。它们的样品需要几十层分子或配成溶液。单层分子的 L-B 膜聚合的检测尚未见正式报道,样品过少会给上述检测方法带来困难。但是表面的 L-B 膜单层分子却会灵敏地影响二次谐波产生,并且聚合过程中有关的原子基团及价键等微观变化,可以导致分子非线性极化系数的改变,而在 L-B 膜中分子是以某种有序方式排列着的,故而会使膜层的二次谐波产生改变。因此我们试图用光学二次谐波来检测 L-B 膜单分子层的聚合。

二、实验装置和 L-B 膜样品

实验所用单体材料分子为一种长链不饱和单羧基酸(分子式



它含有碳双键 C=C,核磁共振测试表明在紫外光照下它的碳双键能够打开,发生光聚反应^[6]。该分子还含有亲水、疏水基团,可以利用 L-B 膜制备技术将分子膜拉制到基位上。基

收稿日期: 1987年10月14日; 收到修改稿日期: 1988年2月24日

* 本文录用于 OLEO'88, 在会上(88.4.25~29, Anaheim, California, USA)报告。

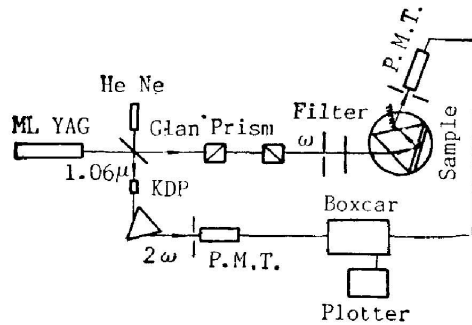


Fig. 1 SHG Experimental setup for probing polymerization of L-B films

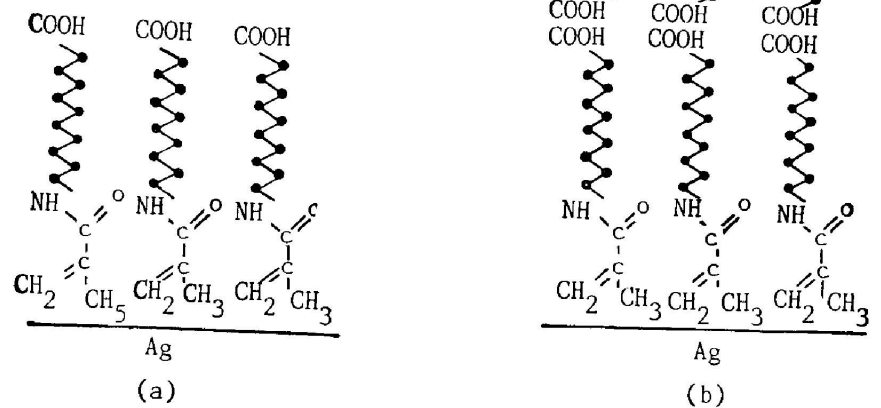


Fig. 2 Schematic diagram of the structure and arrangement of monomer molecules in L-B films
(a) the first molecular layer; (b) the second molecular layer

位用抛光玻璃板真空蒸镀银膜, 厚约 500 \AA 。光聚使用 30 W 低压汞灯的波长约为 $2500 \text{ \AA} \sim 2600 \text{ \AA}$ 的紫外光。淀附了 L-B 膜的基片置放在装有石英窗口的密闭通氮气容器中在隔绝氧气的情况下接受紫外辐照。

二次谐波检测 L-B 膜聚合的实验光路与装置如图 1 所示。 $1.06 \mu\text{m}$ 的锁模 YAG 激光经格兰 (Glan) 棱镜调节光强后以 p -偏振入射棱镜, 样品基板紧贴于棱镜底面而构成 Kreschmann-衰减全反射棱镜结构, 经过棱镜-银膜-L-B 膜及空气界面系统反射的二次谐波信号以光电倍增管接收经 Boxcar 积分平均后输出记录。另分出一束激光经倍频后用光电倍增管接收后馈入 Boxcar 的参改通道, 通过相除以抵消光源光强起伏的影响。改变入射角即得二次谐波信号随入射角变化的曲线, 其峰值对应于银膜-分子层(或空气)界面上表面等离子激元波激发时二次谐波信号的增强值^[4]。

对于二次谐波信号的贡献来自银膜(包括体、及两个界面)和 L-B 膜分子层。而 L-B 膜的二次谐波振荡有某些特点, 由其分子结构和分子的有序排列情况决定。在我们的单体样品分子中, 碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 与邻位羰基 $\text{C}=\text{O}$ 组成共轭双键, 其 π 电子具有较高的离域度, 会导致分子具有较大的非线性极化率^[7]。在银膜表面制备 L-B 膜后, 表面第一层分子的疏水基

团($-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 等)都朝银膜,亲水基团(COOH 、 CONH 等)都朝外,分子趋向大致相同。当分子层受外场作用而极化时,在垂直于膜平面方向上的分量极性相同,由于迭加,使分子层呈现较强的非线性极化效应;另一方面在平行于膜的平面内分子取向无规,各方向取向几率均等,而呈现出各向同性。第二层分子(指Y型膜,下同)则以亲水端与第一层分子的亲水端相接,分子取向刚好与第一层的颠倒,从而对垂直于膜面方向的非线性极化效应起抵消作用。图2(a)及(b)为L-B膜中第一层分子及第二层分子的结构与排列示意图。

三、实验结果及讨论

二次谐波检测L-B膜聚合的实验结果以图3(a)、(b)表示。图3(a)为淀附单层分子L-B膜时的情况,图3(b)为淀附双层分子L-B膜时的情况,二者都分别给出三条二次谐波曲线:裸银膜的(以点划线表示,曲线①、④)、银膜上淀附了L-B膜的(以虚线表示,曲线②、⑤)、淀附了L-B膜并经紫外光照后的(以实线表示,曲线③、⑥)。显然,尽管样品仅包含一、二层单体分子,但发生光聚前后二次谐波信号的改变却十分显著。以下对此进一步作若干讨论。

未受紫外辐照时的单层分子L-B膜及双层分子L-B膜对二次谐波振荡的贡献可分别通过图3中曲线②与①及⑤对比得知。曲线②的峰高比曲线①和峰有较大降低(约降70%),这说明当有入射光场作用时淀附于银膜表面的单层分子L-B膜对二次谐波振荡有较大贡献,其位相则与银膜产生的二次谐波相消,为以银膜的二次谐波作基准则该单层分子膜对二

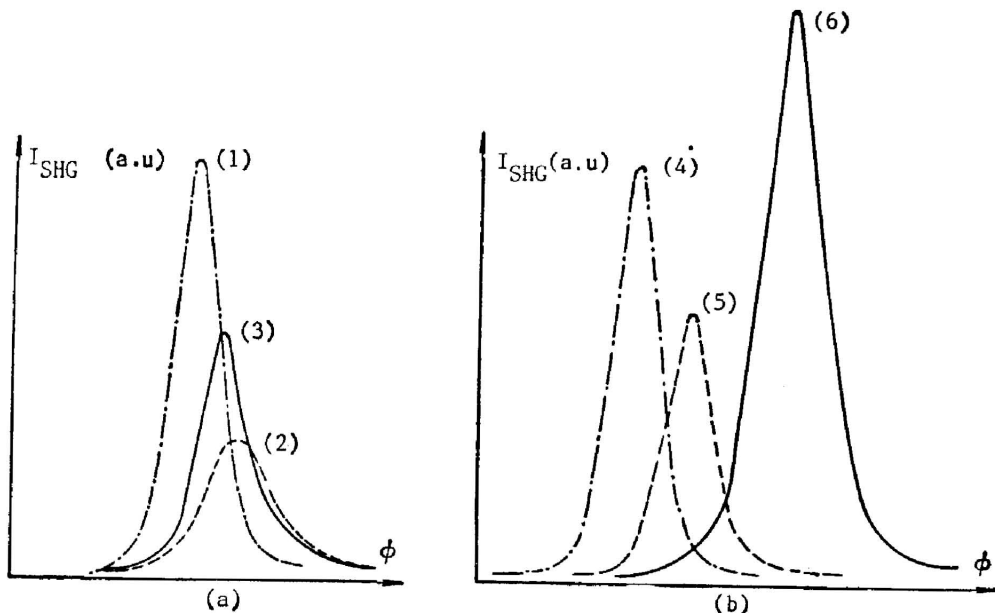


Fig. 3 Experimental SHG curves

(a) for silver/L-B molecular monolayer (b) for silver/L-B molecular bilayer —·—·—·—bare Ag film; ---with L-B film of monomer molecules; ——L-B film whit exposure to UV

次谐波振荡的贡献为一负值。再注意曲线⑤的峰明显高于曲线②的峰(约高 30% 的峰①值), 这说明淀附于银膜的双层分子 L-B 膜中第二层分子产生的二次谐波的位相与第一层分子产生的二次谐波位相相反而与银膜的二次谐波位相相长, 或者说第二层分子对二次谐波振荡的贡献为一正值。前已分析指出, 该分子含有共轭 π 电子会使分子有较大的非线性极化系数; 形成 L-B 膜时第二层分子取向与第一层的相反而使它们的二次谐波相消, 二次谐波实验结果与这些分析完全相符。

L-B 膜受紫外辐照发生光聚前后二次谐波产生的改变可从相应界面系统二次谐波的对比得知。由图 3(a) 中曲线③的峰值相对于曲线②又明显回升(约增 30% 的峰①值)可知, 淀附于银膜表面的单层分子 L-B 膜受紫外辐照发生光聚后对二次谐波振荡的贡献变小。这是因为受紫外辐照使单体样品分子中碳双键 $C=C$ 打开, 分子通过 $-CH_2-$ 基团以化学键相联而聚合, 其分子结构示意图如图 4 所示。共轭双键及其具有较高离域度的 π 电子消失, 使分子非线性极化率变小, 从而使单分子层对二次谐波的(负值)贡献变小, 结果使界面系统总二次谐波曲线峰值回升。再看图 3(b), 曲线⑥的峰值成倍地高于曲线⑤, 并且显著高于曲线④(约高出 40% 的峰④值), 也就是说, 双层分子 L-B 膜受紫外辐照光聚时, 界面系统总的二次谐波峰值亦将显著增高甚至高于裸银膜的二次谐波曲线的峰值, 对此我们认为, 双层分子 L-B 膜在紫外光照下亦发生如前所述的同一种光聚反应, 光聚时其共轭 π 电子系统消失亦同样使分子极化系数及分子层对于二次谐波振荡的贡献变小; 但应注意, 如前所述, 两层分子对二次谐波振荡的贡献的相位是相反的; 而导致界面系统总的二次谐波曲线峰值增高以至超过裸银膜二次谐波曲线峰高的原因则可解释为: 当紫外辐照时双层分子 L-B 膜中对二次谐波作“负”贡献的共轭双键中的碳双键先打开而先消失, 使负贡献减小, 而同时作“正”贡献的那部分共轭双键则尚未消失, 正贡献仍然保留, 也就是说, 双层分子 L-B 膜在紫外辐照下发生光聚时银膜表面第一层分子先聚合而第二个分子层后聚合。这一点还可得到进一步佐证。为此, 再继续作紫外光照, 发现双层分子 L-B 膜界面系统总的二次谐波信号还将回降, 而同时受同样辐照的单层分子 L-B 膜面系统的二次谐波信号则保持不变, 见图

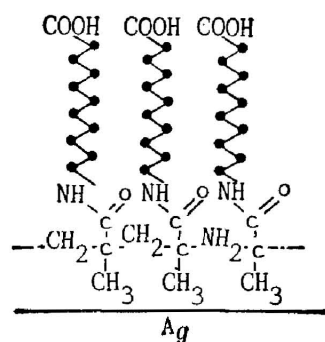


Fig. 4 Schematic diagram of molecular structure of polymerized L-B film

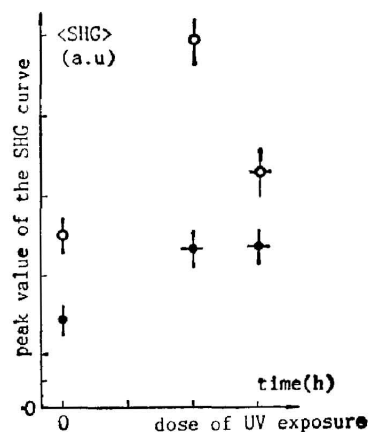


Fig. 5 SHG signal at different dose of UV exposure

- for Ag/L-B molecular monolayer
- for Ag/L-B molecular bilayers

5。由此可以认为,随着紫外辐照继续进行,第一层分子的聚合已先趋于饱和对于二次谐波贡献不变,而此时双层分子 L-B 膜界面总二次谐波的回降则可归因于第二层分子的聚合尚在进行对二次谐波的“正”贡献减少。换言之,“第一层分子的聚合先于第二层”得以佐证。

K. Fukuda^[8]曾比较了同种材料处于某一定温度下的 L-B 膜、熔融态、粉末等不同形态时的聚合能力和聚合速率。结果指出,聚合反应发生的难易及进行的速率是与分子排列和堆砌方式、相互位置等因素密切相关的;L-B 膜中分子的有序排列方式有利于聚合反应的进行;界面上单体分子的规则堆砌能使聚合作用基团靠近和相对集中在一起并处于聚合的有效位置。显然我们利用二次谐波检测 L-B 膜聚合的实验结果与这一结论相一致,并进一步指出,紧邻银膜表面的那层分子在 L-B 膜系聚合过程中优先聚合。各层分子聚合进展并不同步概因其分子堆砌排列有序情况之差异。由于银膜的吸附作用,第一层分子可处于较有序和适度的密排状态,相邻的聚合作用基团处于较适当位置,再加上碳双键打开 π 键消失后 σ 键又可自由转向,这些有利于加速聚合反应的进行。

综合上述,实验表明表面二次谐波可以用来检测界面 L-B 膜单分子层的聚合。聚合时膜层非线性极化率的变化起源于分子内有关原子基团和价键的改变,特别是共轭双键与 π 电子系统的改变。表面二次谐波实验结果提示,双层分子 L-B 膜聚合时紧邻银膜的那一层分子层先聚合而第二层分子层后聚合。

复旦大学陶凤岗,许临晓等为实验提供了样品并与作者进行了有益的讨论,实验工作曾得到王恭明、杨心亮等同志的热情支持与帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] H. W. Tom, T. F. Heinz *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**, No. 21 (Nov), 1983~1986.
- [2] H. W. Tom, C. M. Mate *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, No. 5 (Jan), 348~351.
- [3] Th. Rasing, Y. R. Shen *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, No. 26 (Dec), 2903~2906.
- [4] Zhan CHEN, Wei CHEN *et al.*; *Opt. Comm.*, 1985, **54**, No. 5 (Jul), 305~310.
- [5] See *Thin Solid Films*, Vol.99 & Vol. 132~134.
- [6] 杨心亮等;《光学学报》, 1987, **7**, No. 2 (Feb), 190~192.
- [7] Th. Rasing, G. Berkovic *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**, No. (1, 2) (Sep.), 1~5.
- [8] K. Fukuda *et al.*; *Thin Solid Films*, 1983, **99**, No. 1, 87; & 1985, 133, No. 1, 39.

Probing Polymerization of L-B Mono-Molecular Layers by Surface Second Harmonic Generation

YU GONG-DA, CHEN GANG, LI LE, ZHANG ZHIMING
(Dept. of Phys., Suchou Univ., Suchou) (Dept. of Phys., Fudan Univ., Shanghai)

(Received 14 October 1987; revised 24 February 1988)

Abstract

Probing polymerization of L-B mono-molecular layers by optical SHG is firstly reported. Changes of the nonlinear polarizability of the molecular layers can be explained by using the theory of atom-radical and valence bond. Moreover, it is suggested that the monomer molecular layer adjacent to the surface is polymerized earlier than the other layers.

Key words: L-B(Langmuir-Blodgett) films; conjugated double bonds; SHG (Second Harmonic Generation)