

MOC 染料单分子层薄膜聚集体的吸收光谱研究

张伟清 梁培辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

Alexander Müller

(联邦德国马克斯-普朗克生物物理化学研究所)

提 要

用吸收光谱对染料的 Langmuir-Blodgett (LB) 膜的聚集体在不同条件下进行了研究。典型的染料 1-methyl-1'-octadecyl-2, 2'-cyaninperchlorate (MOC) LB 膜聚集体的吸收峰 (J 带) 在 580 nm 附近, 吸收为 0.09。刚制备好的样品随时间而改变其吸收特性, 表明聚集体的结构在 2 hr 后才趋于稳定; 测定了不同样品 J 带的参数; 吸收峰值波长位置和峰的半宽度, 以及这些参数随温度的变化。吸收随温度变化的可逆性是 LB 膜聚集体用作光记录介质的一个物理基础。温度超过 100°C 时, 样品吸收的不可逆变化反映相变发生。

关键词: MOC 染料; 单分子层或 LB 膜; 吸收光谱。

一、引 言

厚度从几十埃到几百埃单分子层膜, 涉及到二维下有序排列分子的集体特性, 这是从分子到晶体之间的一种物体状态。单分子层结构的膜从液体表面转移到基质材料上的 LB 技术, 以与经典生长晶体完全不同的方式, 提供一种产生一层或多层完整层状分子结构的方法^[1]。

利用 LB 技术, 将有机薄膜制备成主、被动元件, 已成为受人瞩目的新方向。用高度极化、非中心对称的分子材料做成的薄膜已显示出非线性光学特性, 如倍频、开关、放大和调制等的光学效应^[1~3]。当有机染料分子的排列如砖墙一样紧凑的堆积, 形成一种聚集体, 其中与每一个分子相连的偶极子都以同相位振动, 便产生窄而强的吸收带或荧光带, 即 J 带^[4]。当用激光束辐照, 使菁染料 J 聚集体的分子取向发生变化, J 带吸收值也相应变化, 从而可作为信息记录的新方法, 这个过程不是烧融或整体解体。如果这个过程是可逆的, 则意味着能发展为一种可擦除的光盘^[2, 3]。

属于聚 2 烯染料类的 1, 1'-二乙基的 2, 2'-菁氯化物 (1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine chloride) (pseudoiso cyanine) (PIC) 染料, 早在 50 多年前, 已经发现它在浓的水溶液中, 具有形成大聚集体的能力, 在 570~580 nm 处呈现窄的吸收峰^[5, 6]。随着 LB 技术的发展, 对这种染料 LB 膜的各方面实验研究正蓬勃发展着^[7~13]。有些研究者尝试用线型聚集体振动

结构的理论,对其光谱作出解释^[14,15]。但这些工作仍有待深入。

在研究与开发中,最关键的问题是解决特性的探测。由于 LB 膜很薄,许多传统的测试方法因灵敏度低而不能使用,而另一些新方法,如扫描电子显微镜, X 光精细结构分析仪,原子力显微和表面力平衡等技术,虽然能提供表面态的物理参数,但可惜不是一般实验室都能装备的。本工作表明光谱测量法,特别是吸收谱的测量,对研究单分子层薄膜,作详细了解是极其方便的。针对 PIC 染料的聚集体在可见光区有着强而锐的 *J* 吸收带,我们使用一台可见光吸收谱仪来研究它的 *J* 带吸收特性与温度升降关系,研究热退火的影响等,从而对染料 LB 膜聚集体的特性有了进一步的认识。

二、实验条件和膜的制备

所用的圆槽单分子膜机是联邦德国哥廷根 Mayer 精工制造的,它带有 Withelmy 平衡器和拉膜装置^[16]。所用的水是经过去离子处理后再双蒸的;玻璃片基是经过酸或硷处理,多次冲洗吹干的亲水玻璃,氯仿是光谱纯商品,经三氧化二铝粉末过滤,再加入 1% 无水乙醇作为扩散溶剂,当染料氯仿溶液滴在水面时,它随着染料分子扩散而挥发;为了方便地获得单分子膜,用一个长链的染料 1-methyl-1'-octadecyl-2, 2'-cyaninperchlorate(MOC), (是 PIC 染料的衍生物,由马克斯-普朗克生物物理化学研究所提供),配制成 10^{-3} mol 氯仿溶液;十六烷(Hexadecan, HD)和花生酸(arachic acid, C_{20})都分别配制成 10^{-2} mol 氯仿

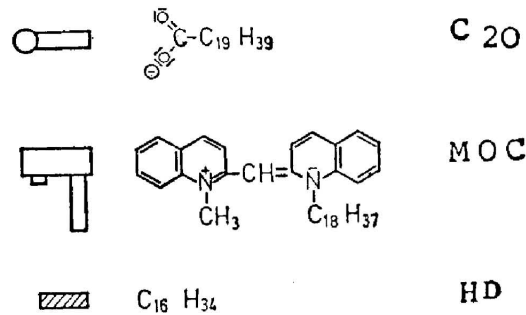


Fig. 1 Structures of MOC, HD, and C_{20}

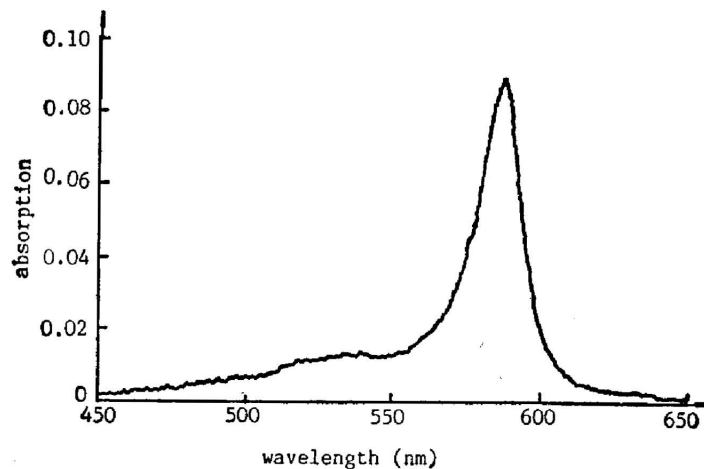


Fig. 2 Typical absorption spectrum of MOC *J* aggregates in monolayer

溶液。再分别配制出 1:1 或 1:2 mol 的 MOC、HD 和 MOC、C₂₀ 的混合液。图 1 给出 MOC、HD 和 C₂₀ 的分子结构式及其模型。

样品的制备过程为:把干净的玻璃片基垂直向下浸入圆槽的水中,然后在液面上轻轻地滴入花生酸溶液,加以 30 Dyne 的力推挤花生酸分子层,在这种压力下将玻璃片基慢慢地提起,同时通过仪器监视膜面积的变化,直至片基完全脱离水面,之后清除液面上的花生酸分子膜,再滴入 MOC 的混合溶液,加以 35 Dyne 的力轻轻挤赶 MOC 分子,在这种表面压力下于黑暗中保持 15 min,将有花生酸分子层的基板仍垂直地慢慢进入液面(或水平地慢慢压入液面),这样 MOC 单分子聚集体膜转移到片基上,吸掉液面上的染料膜,将片基取出液面,单分子层薄膜样品已完成,如此循环可得到多层单分子层薄膜样品^[1,17]。

三、实验结果与讨论

利用紫外-可见分光光度计(UV-160)测量样品的吸收光谱。测量范围为 1100~200 nm,当用中速扫描时,测量时间约 15 sec,精度 $\pm 1\%$,在 656~486 nm 波段内精度在 ± 0.5 nm 以内。

1. 典型的吸收谱曲线

图 2 给出了样品 7-11-1(其中 MOC:HD=1:2)的单层膜的吸收谱曲线。吸收的定义为: $A = -\log I/I_0$,其中 I_0 为入射光强, I 为经过样品后的出射光强。典型的聚集体吸收光谱,峰值在 584 nm 处,大小约为 0.09,半高全宽 H 为 18 nm。短波方向的吸收峰在 530 nm 处,它是聚集体 J 带的单声子振动边带^[18]。已经知道,在溶液中 PIC 染料聚集体吸收峰在 573 nm 附近,单体的吸收峰在 530 nm 附近,双体的在 480 nm 附近^[8]。聚集体 J 带吸收峰很高,说明膜中单体与双体所占比例小。图 2 是染料 MOC 典型的 LB 膜聚集体的吸收谱。

2. J 带的稳定过程

图 3 是样品 25-10-7 的一组吸收谱曲线,样品制备好后马上进行测量,每次测量只用 15 sec,而各次测量间隔 10 min,最后一次间隔 60 min(or 1hr)测量。它显示出膜刚做好后染料分子间的结构还未定形,第一个 10 min 后吸收谱曲线变化较大,但以后聚集体的 J 带

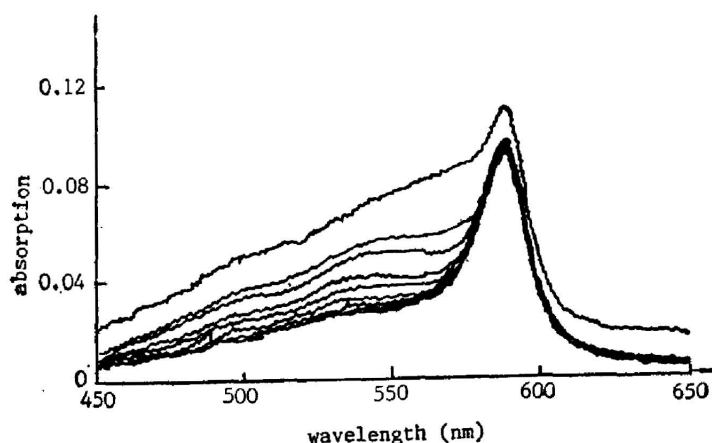


Fig. 3 MOC J aggregate absorption spectral changes with time, after the sample had been prepared

基本不变,但单体与双体部分还在变化和调整,吸收继续变小。直到两小时后,膜的结构才趋于稳定。

对于这种趋于稳定的过程是否水份蒸发的结果,我们进行了实验。将制备好的样品浸入水中两小时,比较浸水前后样品的吸收谱,结果没有发生多少变化。很可能这个稳定过程是染料膜转移到片基后,各染料分子的排列与取向在周围环境下自动进行调节,最后稳定在自由能最小的状态。单体和双体比起聚集体对这种环境影响更敏感,故单体和双体的吸收骤减,而聚集体 J 带的变化小,最后声子边带便显露出来。

3. 不同工艺对 J 带的影响

我们对几种工艺不同的样品进行了比较。染料 MOC 的聚集体单层膜的质量优劣从聚集体的吸收谱与吸收峰的半宽度反映出来。聚集体结构的不完整,各分子取向排列的不整齐都会使吸收峰位置弥散,从而形成宽的吸收带,并使 J 带的峰吸收减少,原则上多层膜的吸收正比于层数,但由于工艺的缘故,难以保证每一层都完整,故平均值略小于最佳值。比较结果列于表 1。

Table 1 Optical absorption characteristics of J aggregates of the MOC monolayers made in different technique

mole ratio	structure	peak position (nm)	HMF _W (nm)/layer	HMF _W (nm)	note
MOC:HD=1:1	$C_{20}^*AC_{20}^*$	586.4	0.09	14.4	C_{20}^* : $C_{20}NH_2$
	$2(C_{20}^*A)C_{20}^*$	586.2	0.09	14.7	
	$5(C_{20}^*A)C_{20}^*$	586.2	0.063	16.6	
	C_{20}^*A	583.0	0.145	14.6	
MOC:HD=1:2	A	584.1	0.09	20.8	
	$C_{20}C_{20}A$	579.6	0.058	23.3	
	$3(C_{20})A$	579.6	0.063	19.5	
	$5(C_{20})A$	580.2	0.055	21.0	
	$10(C_{20})A$	580.2	0.063	21.5	
MOC: C_{20} =1:2	A	575.9	0.05	23.8	
	AAA	580.5	0.058	23.8	
	$4(C_{20}A)$	579.5	0.054	18.0	
	$5(C_{20}A)$	580.2	0.064	19.5	

** being transferred from gypsum to glass substrate.

*** $2(C_{20}^*A) = C_{20}^*AC_{20}^*A$

染料聚集体的吸收特性,与制备单分子膜的不同制备状态(MOC溶液的添加剂 HD、 C_{20} 的不同组分、不同工艺)有关。第一组, MOC:HD=1:1 的情况下,作为隔离层的不是花生酸分子薄膜,而是二十烷基胺($CH_3(CH_2)_{18}CH_2-NH_2$)分子薄膜。从前面给出的染料分子的结构式可知,一个 HD 分子正好填补了 MOC 分子的短腿部分,疏水部分的碳氢链使得染料在液面上形成聚集体的分子取向一致,排列得更紧凑,有更多的分子规则地排列在一起,更多的分子发光的偶极子相位同步更加一致,导致了高吸收峰,半宽度变窄。 $C_{20}NH_2$ 分子比 C_{20} 分子在水表面取向更好一些,也有助于高吸收峰的结果。这种情况下,吸收峰约 0.09,半宽度~15 nm,峰的位置在 586 nm 附近。要特别指出的是经石膏转移的膜,类似于外延技

术, 因为膜先是沉积在石膏模上, 染料聚集体的分子分布与石膏衬底的晶格常数一致, 单位面积上的染料分子的密度增加^[10], 这种方式形成的膜单层吸收峰值特别高, 达到 0.145 左右。

第二组克分子比为 MOC:HD=1:2, 即在溶液中一份 HD 分子填补了 MOC 分子所缺的一条碳氢链, 还有一份 HD 分子还得挤在染料分子中, 必然要影响聚集体分子的密度, 也影响每个分子的排列状态, 虽然它的取向是好的, 但能带结构有所变化, 聚集体吸收峰位置向短波稍有移动, 在 580 nm 附近, 峰值下降为 0.06 左右, 峰的半宽度增加为 21 nm, 比第一种情况增加 6 nm 左右。

第三种情况, 克分子比 MOC:C₂₀=1:1。当 C₂₀ 的碳氢链加在染料 MOC 上, 使得两个疏水链长度不一致, 对于聚集体的最佳排列和取向都会有影响, 故这种情况下聚集体的吸收峰值、半宽度都会比第一种情况差, 但它的半宽度优于第二种情况。

从表上还可看到, 在玻璃片基上花生酸分子层衬底层数的增加, 不管是第二种还是第三种情况, 染料聚集体的吸收峰位置都在 580 nm 附近, 表明了增加花生酸的单层膜层数, 可以隔离玻璃基质材料对染料分子电子跃迁的影响, 因为在低温实验条件下, 已观察到多层花生酸膜隔离玻璃或宝石基底对分子发光的影响。

4. 吸收与温度的关系

将样品夹在中心通光的铜水套上(如图 4 所示), 水套与恒温器相通, 铜水套固定在 UV-160 光谱仪的样品室, 为防止氧化作用, 样品室通 N₂ 气。我们在室温下开始测样品的吸收, 然后升温, 每一测量点恒温 20 min, 达到热平衡进行测量。图 5 给出样品 5-10-7 升温时 20°C、40°C 和 85°C 三个温度条件下的吸收光谱曲线。从图上明显地看出染料 MOC 的聚集体的吸收峰随着温度升高而急剧下降, 半宽度显著地加宽。但是在吸收峰的短波长部分变化极小。这反映出膜层内单体和双体的变化不大, 而是聚集体分子的取向发生变化, 标志着与聚集体特征相联系的偶极子相位的离散, 导致吸收峰值下降。这一点与 Kaiser 等人^[8]的染料溶液的温度实验不同, 他们的 PIC 染料 1.5×10^{-3} mol 浓度的溶液装在 $3 \mu\text{m}$ 至 $40 \mu\text{m}$ 厚度的液槽中, 在加温过程, J 带连续降低, 在 65°C 时溶液中包含了最多的双体, J 带峰已消失, 与纯双体光谱十分类似。这样, 溶液中的聚集体变成了双体, 结构发生了变化。

我们根据每次测量结果, 把不同温度下的吸收峰位置、吸收峰的半宽度和峰值分别作成三组曲线(示于图 6、7、8)。“×”和“○”分别是升温 and 降温的实验点。从峰值曲线和半宽度

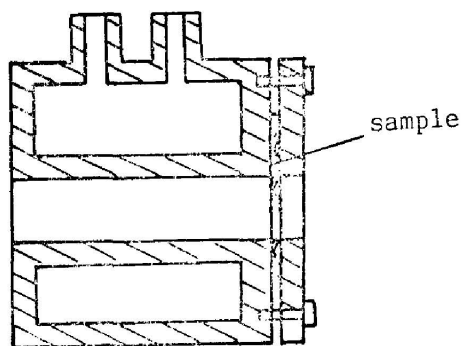


Fig. 4 Schematic draw of the sample holder

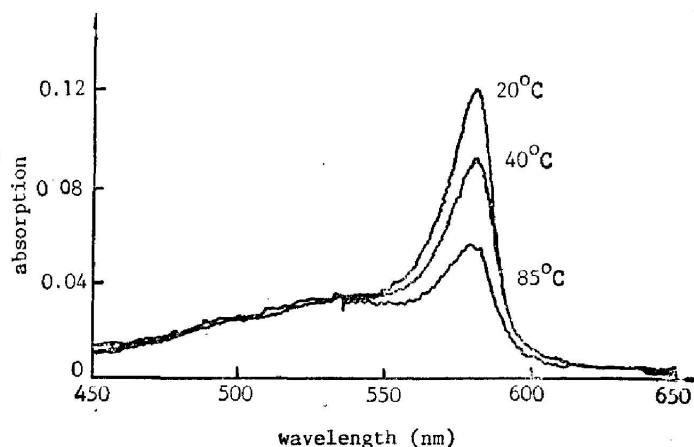


Fig. 5 Absorption spectra at 20°C, 40°C, 85°C

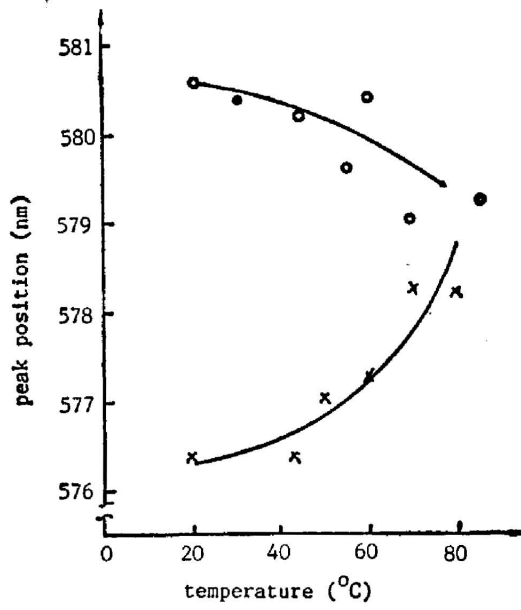


Fig. 6 Temperature dependence of absorption.
 ×—temperature up; ○—temperature down.

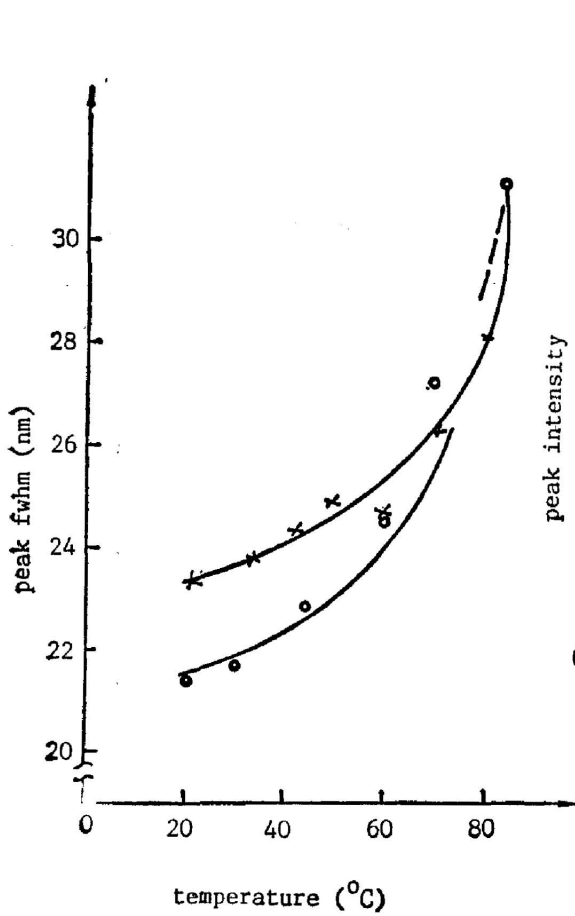


Fig. 7 Temperature dependence of the FWHM of absorption

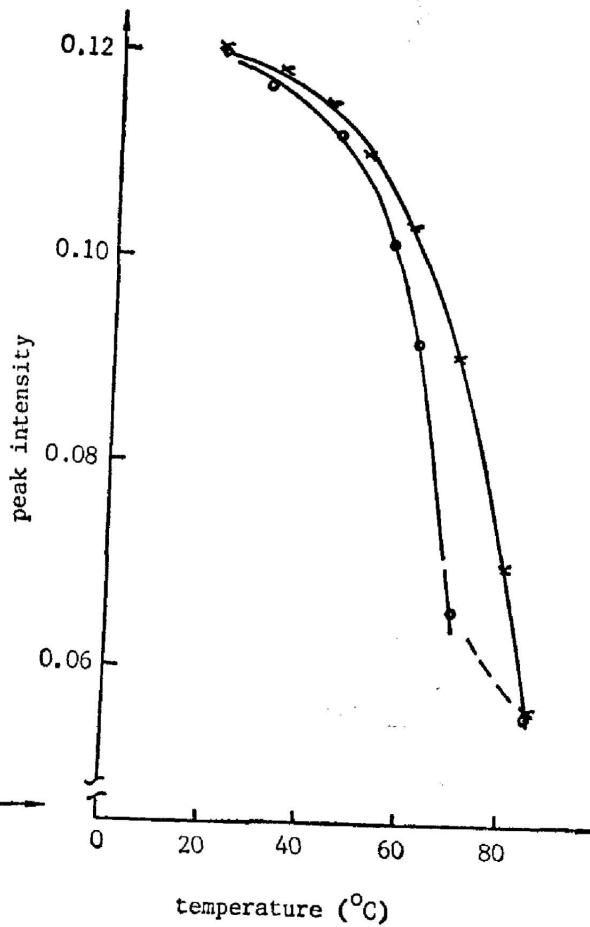


Fig. 8 Temperature dependence of absorption peak position

曲线看出: 当温度升到 70°C 附近, 峰值强度的变化加剧, 从曲线的趋势可判断, 温度在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围内聚集体的吸收峰值可降至零。J 带的半宽度趋于无穷。如果一旦出现这种情况, 染料聚集体将会发生质的变化。当温度从 85°C 慢慢降低时, 吸收峰强度和半宽度的变化也以升温时同样的关系变回去。值得注意的是吸收值回到原来的数值, 吸收与温度关系说明, 在一定的范围内是可逆的, 从而有可能成为可反复使用的光记录介质。

5. 聚集体的消失

前面已提到当样品温升超过 90°C , 吸收峰值为零, 线宽趋于无穷, 此时聚集体要解体, 下面的实验证实了这一推测。图 9 给出样品加热超过 100°C 时光吸收特性。样品是用热吹风机加热, 温度在较短的时间内超过 100°C , J 带消退, 而在短波方向发生了显著的变化, 在 500 nm 和 550 nm 附近出现了两个吸收峰。当样品温度逐渐恢复至室温, 500 nm 附近的峰几乎没有变化, 而 550 nm 附近的吸收峰向长波方向移动 6 nm 左右, 这个峰的峰值略有升高, 但 J 带不再出现。这种情况明显反映出样品中 LB 膜聚集体结构已发生不可逆转的变化。从高温恢复到室温, 单体对吸收的贡献略有升高, 双体的成分没有变化, 但聚集体已不存在, 单声子边带也变化了。

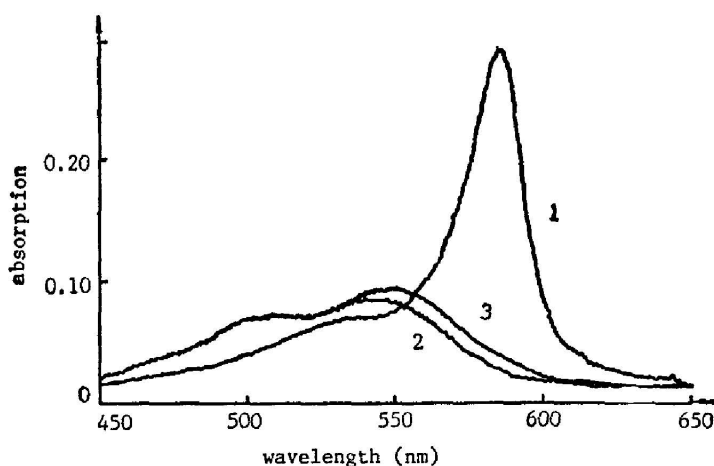


Fig. 9 Absorption spectral variation after heat annealing at temperature over 100°C

四、小 结

运用最方便的吸收谱技术, 通过对 MOC 染料 LB 膜在各种条件下的实验研究, 使我们理解到 J 带来源于染料色基振子的同相振动, 分子间排列的结构和取向对此有着决定性的作用。因此 LB 膜在水槽液面形成, 并转移到固体片基, 但需要 2 hr 左右才能取得稳定的状态。聚集体是成畴的^[18], 在温度场之下, 其表现类似于磁性材料, 排列恢复响应时间很慢, 而且存在一个临界温度, 超过它聚集体就不复存在, 此外聚集体激子的跃迁与晶格振动有着较大的耦合, 关于后一点将另文讨论。

作者感谢联邦德国马克斯-普朗克生物物理化学研究所 F. P. Schäfer 教授对本工作的支持和联邦德国洪堡基金会给梁培辉研究工作的资助。

参 考 文 献

- [1] A. Barraud and M. Vandevyver; "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals (Vol. 1)", (edited by D. S. Chemla and J. Zyss; Academic Press, INC. Orlando, 1987). 357~383.
- [2] J. D. Swalen *et al.*; *Langmuir*, 1987, **3**, No. 6, 932~950.
- [3] C. Ishimoto, *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, No. 25 (Dec), 1677~1679.
- [4] T. Inoue; *Thin Solid Films*, 1985, **132** (Dec), 21~26.
- [5] G. Scheibe; *Angew. Chem.*, 1937, **50**, 212.
- [6] E. E. Jelley; *Nature*, 1937, **10**, 631.
- [7] B. Kopainsky *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, No. 3 (Nov), 498~502.
- [8] B. Kopainsky *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **87**, No. 1 (Mar), 7~10.
- [9] B. Kopainsky and W. Kaiser; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88**, No. 4 (May), 357~361.
- [10] H. P. Dorn and A. Müller; *Appl. Phys.*, 1987, **B. 43**, No. 3 (Jul), 167~172.
- [11] H. P. Dorn and A. Müller; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**, No. 5 (Oct), 426~431.
- [12] S. DE Boer *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **137**, No. 2 (Jun), 99~106.
- [13] S. B. Dierker *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **137**, No. 5 (Jun), 453~457.
- [14] P. O. J. Scherer and S. F. Fischer; *Chem. Phys.*, 1984, **86**, 269~283.
- [15] E. W. Knapp *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **111**, No. 4,5, (Nov), 481~486.
- [16] H. Kuhn, D. Möbius, and H. Bucher; "Physical Methods of Chemistry" (A. Weiss Berger and B. W. Bossiter, eds, Wiley, New York, 1972), Vol. 1, Part 3B, p. 577.
- [17] Penner, and D. Möbius; *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, No. 26 (Dec), 7407~7413.
- [18] D. Möbius; *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, 1987, **154**, 121~144.
- [19] G. R. Bird *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, No. 26, 2657~2663.

Investigation on absorption spectra of aggregates of MOC dye monolayers

ZHANG WEIQING AND LIANG PEIHUI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

ALEXANDER MÜLLER

(Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, Fed. Rep. Germany)

(Received 20 July 1988; revised 10 January 1989)

Abstract

Absorption spectra of aggregates of dye Langmuir-Blodgett films were investigated in different conditions. The typical aggregate of dye MOC(1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyaninperch-lorate) appears an absorption band (*J* band) peaking at near 580 nm with absorbance of 0.09. The temporal effect of a new sample shows that it takes about 2 hours for the aggregates to be stable. Several parameters of *J* band of samples were measured, such as absorption peak position, absorbance and the width of band, as well as the temperature dependences of their parameters. The invertible variation of the absorbance versus temperature in a physical basis for the aggregate LB layer to be used in optical storage. When the sample was heated at temperature over 100°C the thermal invertibility of absorption broke down indicating a phase change.

Key words: MOC dye; monolayer; LB films; absorption spectrum.