

制备条件对 Langmuir-Blodgett 膜中 分子聚集态的影响

韩 奎 马世红 王文澄 陆兴泽

(李政道物理学综合实验室, 激光物理与光学实验室, 复旦大学, 上海 200433)

摘 要 通过对不同制膜条件下样品的 π -A 曲线及紫外-可见吸收光谱的测量, 研究 LB 单分子层膜中半花菁衍生物(hemicyanine derivative 简称 HD)分子的聚集状态及其形成机制。纯半花菁衍生物单分子层膜中分子以 H 聚集体的形式存在导致吸收峰的兰移及有效分子二阶非线性极化率 β (基频波长 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$)的减小。实验表明聚集体的形成主要发生在压膜过程。提高压膜速度或降低压膜终极压力(拉膜压力)可显著减小分子的聚集程度, 从而提高单分子层膜的光学非线性极化率。

关键词 Langmuir-Blodgett 膜, 半花菁衍生物, H 聚集体。

1 引 言

有机材料在分子设计与合成方面具有高度可塑性、灵活性及多样性, 易于制成各种功能材料。利用 Langmuir-Blodgett(LB)技术可实现有机两亲分子在纳米尺寸上的分子组装, 并具备厚度可控、有序性好、工艺简单等一系列优点, 从而在光通信、光电子学等领域存在广泛的应用前景^[1~3]。

半花菁(hemicyanine)及其衍生物具有极高的分子二阶非线性极化率 β ($10^{-28} \sim 10^{-27}$ 静电单位)因而引起人们的广泛兴趣^[4, 5]。LB 技术在二阶光学非线性器件中的实际应用要求实现高的有效 β 、非中心对称结构及足够的厚度。分子的有效 β 取决于分子本身的结构及分子在 LB 膜中的排列组态。聚集体的存在可能显著地影响 LB 膜的各种功能。例如半花菁 LB 膜中分子常以 H 聚集体的形式存在^[6]从而使有效 β 减小^[7, 8]。因此, LB 膜中有机分子的组合形态、聚集体的类型及其形成机制和控制方法, 成为研制 LB 膜实用器件需要迫切解决的课题之一。人们发现, 用光学非活性材料(如花生酸)“稀释”或在亚相中加入某些离子(如碘离子)^[8, 9]的方法可以有效地分解半花菁分子聚集体从而大大增强其有效光学非线性极化率 β 。

本文拟从另一个侧面探讨控制或改变 LB 膜中分子的聚集状态的方法。利用 π -A 曲线(压力-面积等温线)及紫外-可见吸收法研究不同制膜条件(压膜速度、拉膜压力、拉膜速度、挥发时间、亚相温度等)下单分子层膜中半花菁衍生物分子的聚集状态及其形成机制, 为优化

* 国家自然科学基金资助课题及国家科委 863 高科技项目。

收稿日期: 1994 年 4 月 14 日; 收到修改稿日期: 1994 年 6 月 6 日

工艺条件、提高 LB 膜的光学非线性提供科学依据。

2 实 验

仿照 Girling 等人的方法^[10], 作者合成了一种新的半花菁衍生物 E-N-二十二烷基-4-[2-(4-二乙氨基)苯乙烯基]氢溴酸吡啶啉(DAEP), 其分子结构如图 1 所示。

表面压力-分子面积(π - A)曲线测试及 LB 单分子层膜制备均在一台由 IBM-AT 微机控制的等周长 Langmuir 槽(长 40 cm, 宽 33 cm)中进行。亚相为经两次蒸馏的去离子水, PH=5.4, 温度控制在 $T=(20\pm 0.5)$ °C。表面压力由 Wilhelmy plate 及电子天平测得。用氯仿作溶剂, 配制浓度为 10^{-3} M(0.64 mg/ml)的半花菁衍生物溶液并将它铺展到 Langmuir 槽中, 待溶剂充分挥发后(约需半小时)即可开始压膜并由计算机自动记录 π - A 曲线。

基板为 $30\times 18\times 3$ mm³ 的 K9 石英玻璃片, 依次经玻璃镭酸、氢氧化钠溶液浸泡并用蒸馏水冲洗干净以得到亲水表面。设定压膜终极压力并由计算机控制达到稳定后用垂直提拉法将水面上的单分子层膜转移(拉制)到基板上。拉膜过程中转移比始终保持在 1 ± 0.05 的范围。选用不同的制膜条件, 作者拉制了四块样品: (1) 样品 A: 压膜速度 $V_c=2$ mm/min(0.030 nm²/min·mol), 压膜终极压力(拉膜压力) $\pi_D=30$ mN/m, 拉膜速度 $V_D=0.6$ mm/min (2) 样品 B: $V_c=2$ mm/min, $\pi_D=30$ mN/m, $V_D=2$ mm/min (3) 样品 C: $V_c=5$ mm/min(0.075 nm²/min·mol), $\pi_D=30$ mN/m, $V_D=0.6$ mm/min (4) 样品 D: $V_c=5$ mm/min, $\pi_D=40$ mN/m, $V_D=0.6$ mm/min。

利用一台日本产 Shimadzu UV-Vis365 紫外-可见分光光度计, 测得半花菁衍生物溶液及单分子层膜的吸收光谱。

3 结果及讨论

根据 Wagniere 关于 H 聚集态的简单理论^[11], 当两个单体分子相互靠近形成 H 聚集体时其偶极矩的相互作用使激发态能级分裂为上、下两个子能级。后者对应于禁戒跃迁, 而基态与前者之间的跃迁导致吸收峰的兰移。

处于 H 聚集态的分子有效 β 的减小可以通过二次谐波的去共振效应来说明^[7]。有机分子内部电荷转移诱导的二阶非线性极化率为^[12]

$$\beta = \frac{c\omega_{eg}}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)} \quad (1)$$

式中 $\hbar\omega_{eg}$ 表示激发态与基态的能量差, 实验上可由样品的吸收峰位置测得。 ω 为入射光基频。系数 c 正比于跃迁振子强度及激发态与基态的电偶极矩之差。从公式(1)可知, 当有机分子吸收峰频率 ω_{eg} 接近 2ω 时, H 聚集体的形成(吸收峰兰移)对分子有效 β 的大小的影响取决于 ω_{eg} 与 2ω 的相对大小。在本实验中, 因为溶液中单体半花菁衍生物的吸收峰(507 nm)频率略高于二次谐波($\lambda_{2\omega}=532$ nm)的频率, H 聚集的半花菁衍生物分子吸收峰的兰移将通过 2ω 的去共振效应引起 β 的减小。作者以前的实验结果也证实了上述结论, 即当半花菁衍生物的聚集状况改变时, 吸收峰的红移(或兰移)总是伴随着分子有效 β 的增强(或减小)。例如用在亚相中

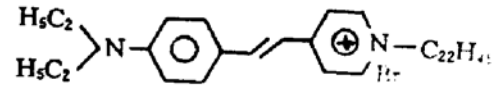


Fig. 1 Molecular structure of the hemicyanine derivative (HD)

加入足量碘化钾的方法(约 2.8 g/l)使 LB 单层膜中半花菁衍生物的聚集体分解,观察到吸收峰有约 25 nm 的红移,由公式(1)可推算出 β 增大约 2.3 倍,与实测的 β 增大倍数相符^[13]。

实验测量并比较了纯半花菁衍生物单分子层膜、半花菁衍生物与花生酸(1:6)混合单分子层膜及半花菁衍生物溶液的吸收谱,发现混合膜的吸收峰位置与纯半花菁衍生物膜相比有显著的红移,而且接近于溶液的吸收峰的位置(507 nm),如图 2 所示。这是因为过量花生酸的混入使半花菁衍生物分子由聚集体离解为单体的缘故。图 2 结果清楚地表明,纯半花菁衍生物膜中分子是以 H 聚集体的形式存在,而其吸收峰的兰移(或红移)则表明了聚集体的聚集(或离解)程度以及对应的分子有效 β 的减小(或增大)。

图 3 给出了两种不同压膜速度下半花菁衍生物的 π -A 曲线。曲线具有明显的“双相”(液相、固相)结构。在固相区域,相同的压力下,较高的压膜速度(曲线 C)对应于较大的面积或相同的分子平均占有面积下,较高的压膜速度对应于较大的压力。这是因为理想的 π -A 曲线(等温线)必须在压膜速度为零的极限情况下才能得到。在有限的压膜速度下,压缩引起的单分子层膜内能的增加不可能及时地完全以热交换的形式传递到周围介质中去,所测的 π -A 曲线应介于等温线与绝热线之间。所以在分子平均占有面积(或压板的位置)相同的情况下,较高的压膜速度应产生较大的压力,如图 3 所示。这一情况完全类似于热力学中关于理想气体压缩过程的讨论。

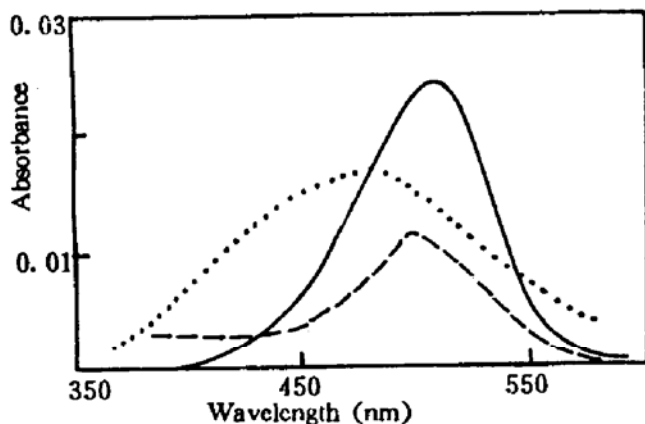


Fig. 2 Absorption spectra of HD in a chloroform solution (solid line peak, at 507 nm), a pure HD monolayer (dotted line, peak at 480 nm) and a mixed 1:6 HD-arachidic acid monolayer (dashed line, peak at 498 nm)

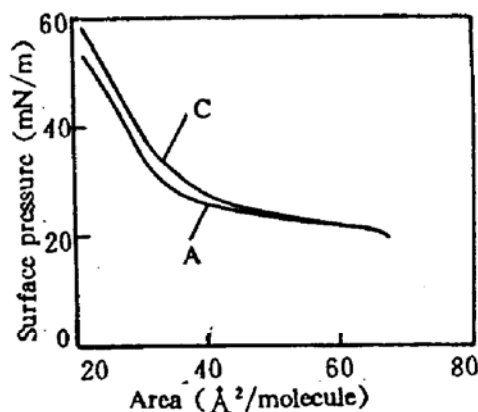


Fig. 3 The isotherms of the HD with different compressional speeds at 20 °C V_c . A: $V_c = 2$ mm/min; C: $V_c = 5$ mm/min

图 4 给出了两种不同拉膜压力 π_D 下所制备的单分子层膜的吸收谱。与溶液中单体的吸收谱相比,较高压力(样品 D、 $\pi_D = 40$ mN/m)下拉制的单分子层膜具有较大的兰移,对应于较高的聚集程度(或较多分子处于聚集态)。这说明了加压是促成 H 聚集态的重要因素。从图中还可以看出, LB 单分子层膜的吸收峰宽度明显大于溶液的吸收峰的宽度,这是由于 LB 膜中分子的存在可以有多种形态,除单体外,根据组成聚集体的分子数量的不同有二聚体,多聚体等^[14~16],各种不同形态分子的不同兰移导致了吸收谱线的加宽。

图 5 给出了两种不同压膜速度 V_c 下制成的单分子层膜的吸收谱。压膜速度较高(样品 C, $V_c = 5$ mm/min)时,基板上单分子层膜中 H 聚集程度较小(兰移较小)。如前所述,对于水面上的单分子层膜(Langmuir 膜)来讲,在相同的压力下,较高的压膜速度导致较大的分子平均

占有面积(较大的分子间距)及较小的分子构成 H 聚集体的几率。这些特征在单分子层膜由水面向基板转移后依然存在,所以采用较高压膜速度的样品 C 中分子的聚集程度较小。图 5 中曲线 A 与 C 的显著差异再一次证实了压膜过程是 H 聚集体形成的主要阶段之一。

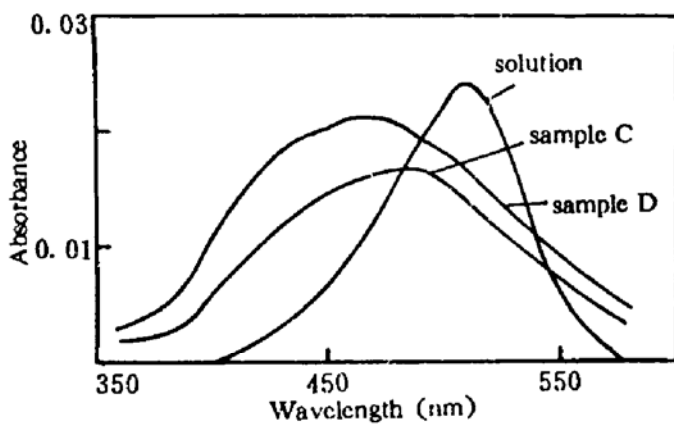


Fig. 4 Absorption spectra of the samples with different deposition pressures π_D . Sample C: $\pi_D = 30$ mN/m (peak at 480 nm), Sample D: $\pi_D = 40$ mN/m (peak at 467 nm). The absorption spectrum of the HD solution is given in the same figure for comparison

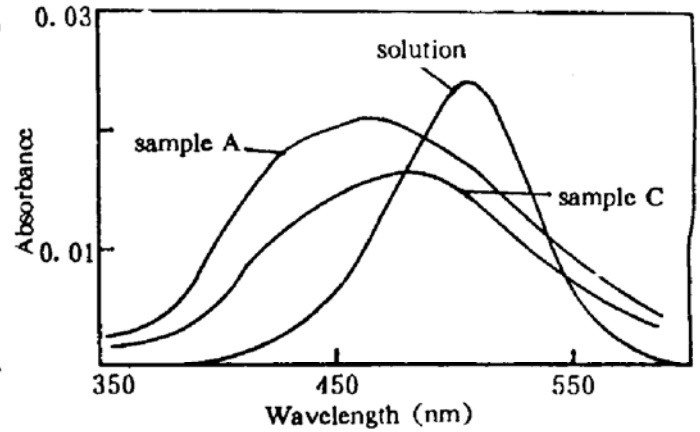


Fig. 5 Absorption spectra of the samples with different compressional speeds V_C . Sample A: $V_C = 2$ mm/min (peak at 460 nm); Sample C: $V_C = 5$ mm/min (peak at 480 nm). The absorption spectrum of the HD solution is given in the same figure for comparison

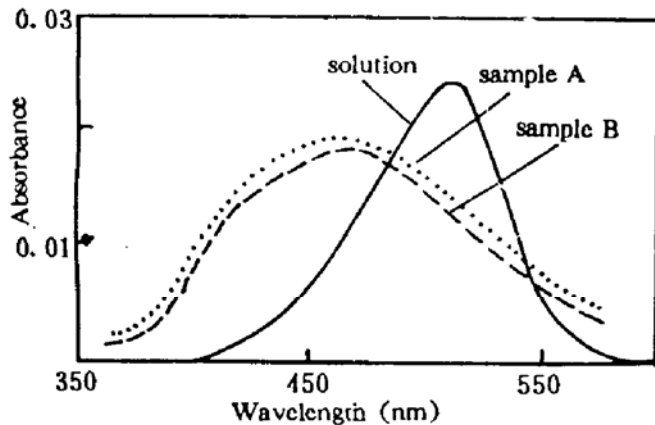


Fig. 6 Absorption spectra of the samples with different deposition speeds V_D . Sample A: $V_D = 0.6$ mm/min, (dotted line, peak at 460 nm), Sample B: $V_D = 2.0$ mm/min (broken line, peak at 465 nm). The absorption spectrum of the HD solution is given in the same figure for comparison

LB 膜拉膜速度的选择是由分子从水面向基板转移所需时间(与材料的粘滞系数有关)及水份从膜中泄出所需时间决定。图 6 表示不同拉膜速度 V_D 下制成的单层膜的吸收谱。当 V_D 从 2 mm/min(样品 B)减少到 0.6 mm/min(样品 A)时,吸收峰蓝移(H 聚集程度)只显示出微小的增加。这表明半花菁衍生物单分子层膜从水面向基板转移(拉膜)过程对分子的聚集状态影响不大。这一推断也可从下述事实得到佐证:采用显著不同的拉膜速度的样品 A 和 B,却具有相同的转移比及相近的吸收系数大小,这说明单分子层膜从水面向基板的“平移”并不显著改变分子的间距及聚集组态。

LB 膜的制备过程包括铺展、挥发、压膜、拉膜四个步骤。在铺展阶段,处在氯仿溶液中的半花菁衍生物显然是以单体形式存在。为了理解挥发过程对聚集体形成的影响,实验在样品 A 的制备条件下还选用不同的挥发等待时间 $t = 0.5, 1, 1.5, 2, 8$ h,发现当 t 逐渐增大时,对应的 $\pi-A$ 曲线逐渐从双相结构(固相、液相)向单相结构(液相)转变,但所制得的样品的吸收峰位置几乎不变。这表明氯仿溶剂从水面上挥发的过程并不引起分子的聚集。

综合以上讨论,作者认为 LB 单分子层膜中半花菁衍生物分子的聚集体主要在压膜阶段

形成。压力的增大使分子间距减小, 诱发了较强的电偶极矩相互作用, 这是 H 聚集体形成的主要机制。同时还观察了亚相温度对聚集体的影响。在样品 A 的制备条件下选取温度 $T = 14, 20, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。发现在不同温度下虽然测得的 π -A 曲线有一定的差别, 但所制备的单层膜的吸收系数大小及吸收峰位置均无显著差别, 即在一定的温度范围内单分子层 LB 膜中半花菁衍生物分子的聚集状态与制膜时的亚相温度无关。

结 论 纯半花菁衍生物 LB 单分子层膜中分子以 H 聚集体的形式存在导致吸收峰的兰移及分子有效二阶非线性极化率 β (基频波长 $\lambda = 1.064\text{ }\mu\text{m}$) 的减小。聚集体的形成主要发生在压膜过程。在一定范围内, 增加压膜速度或降低拉膜压力可以显著地减少单分子层膜内分子的聚集程度从而提高其有效二阶光学非线性极化率 β 。

参 考 文 献

- [1] R. H. Tredgold, The physics of Langmuir-Blodgett films. *Reports on Progress in Physics*, 1987, **50**(12): 1609~1656
- [2] G. Khanarian, Langmuir-Blodgett films and nonlinear optics. *Thin Solid Films*, 1987, **152**: 265~274
- [3] P. N. Prasad, Nonlinear optical effects in thin organic polymeric films. *Thin Solid Films*, 1987, **152**: 275~285
- [4] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky *et al.*, Second-harmonic generation in mixed hemicyanine; fatty acid Langmuir-Blodgett monolayers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(6): 950~955
- [5] L. M. Hayden, B. L. Anderson, J. Y. S. Lam *et al.*, Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett films of hemicyanine-poly (octadecyl-methacrylate) and hemicyanine-benenic acid. *Thin Solid Films*, 1988, **160**: 379~388
- [6] J. S. Schildkaut, T. L. Penner, C. S. Willand *et al.*, Absorption and second-harmonic generation of monomer and aggregate hemicyanine dye in Langmuir-Blodgett films. *Opt. Lett.*, 1988, **13**(2): 134~136
- [7] M. A. Carpenter, C. S. Willand, T. L. Penner *et al.*, Aggregation in hemicyanine dye Langmuir-Blodgett films: Ultraviolet-visible absorption and second-harmonic generation studies. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**(6): 2801~2804
- [8] M. C. J. Young, R. Jones, R. H. Tredgold *et al.*, Optical and structural characterization of Langmuir-Blodgett multilayers of non-polymeric and polymeric hemicyanines. *Thin Solid Films*, 1989, **182**: 319~332
- [9] Xiaohong Liu, Liying Liu, Zhan Chen *et al.*, Second harmonic generation in hemicyanine Langmuir-Blodgett monolayers deposited from aqueous subphase of halide salt solution. *Thin Solid Films*, 1992, **219**: 221~225
- [10] I. R. Girling, N. A. Cade, P. R. Kolinsky *et al.*, Observation of second harmonic generation from Langmuir-Blodgett multilayers of a hemicyanine dye. *Thin Solid Films*, 1985, **132**: 101~112
- [11] Georges H. Wagniere, Jurgen B. Hutter, Theoretical and computational aspects of the nonlinear-optical properties of molecules and molecular clusters. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 693~702
- [12] J. L. Oudar, D. S. Chemla, Hyperpolarizability of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(6): 2664~2668
- [13] 马世红, 韩 奎, 陆兴泽等, 亚相中加卤化物的半花菁衍生物 LB 膜的二次谐波研究. 已投高等学校化学学报, 1994 年 5 月
- [14] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, The first step of aggregation of PIC; the dimerization. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**(3): 498~502
- [15] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, On the aggregates of pseudoisocyanine chloride(PIC). *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **87**(1): 7~10
- [16] B. Kopainsky, W. Kaiser, Ultrafast transient processes of monomers, dimers, and aggregates of pseudoisocyanine chloride(PIC). *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88**(4): 357~361

Effects of Preparation Conditions on the Molecular Aggregations in Langmuir-Blodgett Films

Han Kui · Ma Shihong · Wang Wencheng · Lu Xingze

(*Fudan-T. D. Lee Physics Laboratory, Laboratory of Laser Physics and Optics,
Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 14 April 1994; revised 6 June 1994)

Abstract We investigated the aggregation status and formation mechanisms of a hemicyanine derivative (HD) in Langmuir-Blodgett monolayers prepared under different conditions by π -A isotherm and UV-vis absorption measurements. The HD molecules formed H-aggregates in LB monolayers leading to a blue-shift of the absorption peak with respect to that of the monomeric HD in the chloroform solution and reduction of molecular hyperpolarizability β (the fundamental wavelength $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) through a second-harmonic off-resonant effect. The H-aggregate formation mainly occurred during compression on the Langmuir trough. The degree of H-aggregate could be reduced and effective molecular hyperpolarizability β could be enhanced by raising the compressional speed and/or lowering the deposition surface pressure.

Key words Langmuir-Blodgett film, hemicyanine derivative, H-aggregation.