

1-苄基-9-氢富勒烯-60 LB 多层膜的制备 及其光学非线性性质*

马世红 陆兴泽 韩 奎 刘丽英 王恭明 王文澄 李郁芬

(三束材料改性国家重点实验室, 激光物理研究室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

陈 健 蔡瑞芳 黄祖恩

(复旦大学化学系, 上海 200433)

摘 要 利用 π -A 等温线、小角 X 射线衍射(SAXD)和光学测量方法研究了一种取代富勒烯(C_{60} -Be) LB 膜的结构特性。纯 C_{60} -Be 分子以体相(bulk phase)的形式存在于气-液界面上。氮冠(醚)(NC)分子作为隔层材料, 与 C_{60} -Be 分子相混合可以制备性能优良的 LB 膜。 π -A、吸收和小角 X 光衍射测量表明: 这种混合膜结构的改善是由于 C_{60} -Be 分子镶嵌在 NC 分子的双脂链之间造成的。通过测量三次谐波产生(THG)可以推出 C_{60} -Be 的三阶非线性系数 $\chi^{(3)} = 2.1 \times 10^{-11}$ esu。

关键词 富勒烯衍生物, Langmuir-Blodgett 多层膜, 光学非线性。

1 引 言

近年来, 人们从碳灰中成功地合成出大量(克量级)具备高度对称性的富勒烯(C_{60})分子^[1]。它们独特的物理、化学、电学及光学的性质引起了科学界极大的兴趣。在观察到碱金属掺杂的富勒烯具有超导电性, 尤其是在这种掺杂的 LB 多层膜中发现 8.1 K 温度的超导性质后, 研究 C_{60} 的国内外学者迅速增多^[2-4]。由于 C_{60} 分子本身不具备二嗜性, 难以在气-液界面上形成规则排列的单分子层膜(Langmuir 膜), 制备均匀性好的 C_{60} 多层膜是非常困难的。为了改善 C_{60} LB 薄膜的结构性能, 人们很自然地想到了制备 C_{60} 与脂肪酸或其它二嗜性隔层材料相混合的 LB 单层膜和多层膜^[5-10]。

本文报道一种新型的取代富勒烯分子, 即 1-苄基-9-氢富勒烯-60(简称为 C_{60} -Be)。它与一种两亲隔层材料, 1, 10-双十八烷酰-4, 6, 13, 15-四烯-18-氮冠(醚)-6(简称 NC), 相混合可以制备结构性能优良的 Z 型多层膜。利用 π -A 等温线、紫外-可见吸收光谱和小角 X 光衍射等方法对它们的结构进行了表征。通过测量 C_{60} -Be/NC 混合 LB 膜的三次谐波信号, 推算出了 C_{60} -Be 分子的三阶非线性系数。

* 本项目得到国家自然科学基金和上海市自然科学基金的资助。

收稿日期: 1995 年 12 月 26 日; 收到修改稿日期: 1996 年 4 月 3 日

2 实 验

取代富勒烯化合物(C₆₀-Be)和隔层分子 NC 的化学结构、名称以及它们各自的缩略词如图 1 所示*。

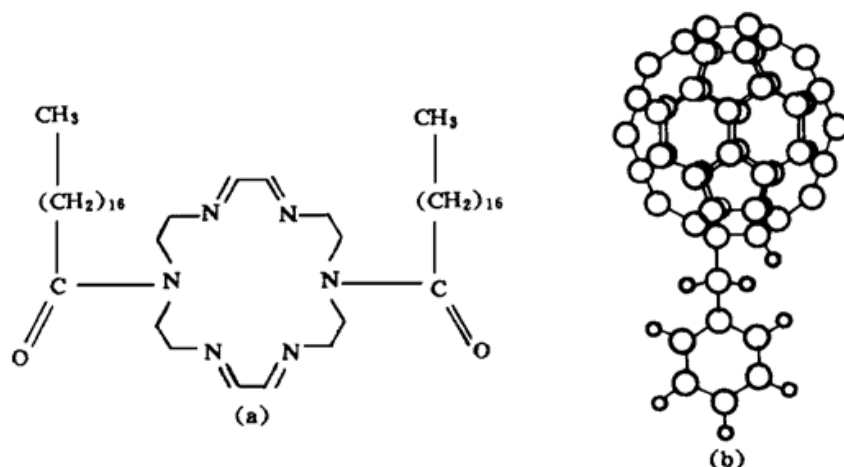


Fig. 1 Molecular structures of (a) 1, 10-bis(stearyl)-4, 6, 13, 15-tetraene-18-nitrogencrown-6 (NC); (b) 1-benzyl-9-hydrofullerene-60 (C₆₀-Be)

将 C₆₀-Be 粉末溶解在苯溶剂中, 分别配制成浓度为 0.12 g/l(溶液 A)和 0.25 g/l(溶液 B)的溶液。C₆₀-Be 粉末可以完全溶解在苯的溶剂中。使用芬兰产的 KSV 5000 型 Langmuir 双槽系统记录表面压力-面积(π -A)等温线和制备 LB 多层膜。每个单槽的面积变化范围为 157~707 cm²。将 C₆₀-Be 分子及它与 NC 分子混合物的苯溶液分别铺展到双槽亚相表面, 所用亚相为纯净的二次蒸馏去离子水或含有浓度 10⁻⁴ mol/l 的 CdCl₂ 的二次蒸馏去离子水。亚相温度控制在 22℃。压膜前, 等待 50 min 便于让有机溶剂(苯)充分蒸发掉, 然后, 以 5×10⁻³ nm²mol⁻¹min⁻¹ 的压缩速度记录 π -A 曲线。制膜条件为: C₆₀-Be 和 NC 的膜压力分别保持在 15 mN/m 和 20 mN/m, 淀积速率为 3 mm/min。转移比可保持在 1.00±0.05 范围内(混合膜), 其制膜类型为 Z 型。用于淀积 LB 多层膜的基片分别为 K9 玻璃片、石英玻璃片或单晶硅基片。利用化学方法将这些基片处理成亲水型的表面。用于测量二次谐波产生(三次谐波产生)信号的 LB 多层膜样品均淀积在基片的两面。

在室温条件下, 用日本产 Shimadzu UV-365 型分光光度计测量 LB 膜(或溶液)的紫外-可见吸收光谱。此仪器为双光路系统, 分别放置所要测量的样品和参比物(空白石英玻璃基片)。小角 X 光衍射图样是在 Rigaku D/max-RB 系列 X 光衍射仪上使用 Cu 靶的 K α 线测量的。

透射三次(或二次)谐波测量装置可参见文献[12]。所用激发光源为波长 1.064 μ m, 脉宽 40 ps, 重复频率 10 Hz, 能量约 1 mJ/pulse 的 Nd:YAG 锁模激光器。LB 膜样品被置于可绕垂直轴旋转的样品台上, 通过改变入射角 θ , 观察样品在 S→S, P→P, S→P 和 P→S 偏振组态下的三次谐波产生(或二次谐波产生)信号。光电倍增管前, 依次放置着 355(或 532) nm 干涉滤光片及隔热玻璃, 以保证仅有透射的三次(或二次)谐波信号进入到光电倍增管中, 所接收的信号经 BOXCAR 积分和平均后, 用 X-Y 记录仪记录下信号的大小。用 CS₂ 液体(置于石英比色皿中)或 Z 切石英楔片作为样品三次或二次谐波信号的参比物, 观察其三次或二次谐波信号随入射角变化的关系曲线。通过拟合样品和参比物的三次谐波产生(二次谐波产生)信

* C₆₀-Be 分子由我校化学系合成^[11]; NC 分子则由中国科学院兰州化学物理研究所提供, 经元素分析、红外吸收光谱、质谱、核磁共振等分析方法, 确证了其分子结构。

号随入射角变化的关系曲线,可以确定样品的非线性系数。

3 结果与讨论

3.1 C₆₀-Be、NC 和它们的混合物的 π -A 等温线

图 2 给出了 22°C 时,不同铺展量的纯 C₆₀-Be 分子的 π -A 等温线。通过延长等温线的切线到表面压力为零的横轴,从它们的交点可以获得纯 C₆₀-Be 分子在亚相表面上每个分子所占有的平均面积。从而发现:每个分子所占有的平均面积随着铺展量的增加逐渐地从 0.58 nm²mol⁻¹ [图 2(a), 溶液 A (0.12 g/l), 铺展体积为 300 μ l], 0.42 nm²mol⁻¹ [图 2(b), 溶液 B (0.25 g/l), 铺展体积为 200 μ l], 0.39 nm²mol⁻¹ [图 2(c), 溶液 B, 铺展体积为 300 μ l] 减小到 0.32 nm²mol⁻¹ [图 2(d), 溶液 B, 铺展体积为 400 μ l]。纯 C₆₀-Be 分子的平均分子面积与铺展量的这种关系可能是由于体相结构形成而引起的^[6, 13]。在曲线(c)的情况中[见图 2(c)], 紧接着初次压缩-扩展循环过程,进行第二次压缩过程,其等温线显示出略微陡峭和较为紧凑的特性。图 2(e) 给出了经过数次(四次)反复来回压缩过程,而记录下来的可重复等温曲线。从而发现:每个分子所占有的平均面积为 0.32 nm²。这表明:在空气-水界面上形成了一个双层膜结构(0.58/0.32 \approx 2)。这与报道过的纯 C₆₀Ht-Bu 样品的结果是一致的^[14]。上述结果表明,不具备二嗜性的 C₆₀-Be 分子在水面上难以形成单分子层膜。

纯 NC 分子和不同摩尔比例的 C₆₀-Be/NC 混合物的表面压力-面积等温线如图 3 所示。从图 2(a) 曲线可以推出 C₆₀-Be 分子的平均面积是 0.58 nm², 而从图 3(d) 推出的 NC 分子的平均面积为 0.50 nm², 假定这两种分子混合后在气-液界面上形成单分子层膜,那么,摩尔比例为 1:1 的 C₆₀-Be/NC 混合物的平均分子面积应该等于 0.54 nm², 即(0.58+0.50)/2=0.54 nm²。然而,由图 3(a) 推出的混合物的平均分子面积为 0.27 nm², 这个数值仅为所期望数值的一半。所以可以认为:在 C₆₀-Be/NC 混合膜中, C₆₀-Be 分子与 NC 分子可能形成一种上下重叠排列的结构。图 3(b)、图 3(c) 和图 3(d) 显示,当混合膜中 C₆₀-Be 分子的百分比减少时,由于这种上下重叠排列结构可能性的减小,混合膜中的平均分子占有面积相应地增大。

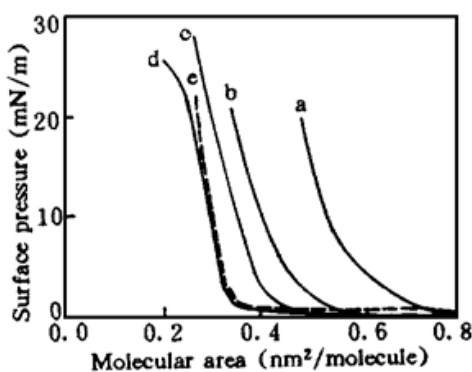


Fig. 2 The compressional isotherms of C₆₀-Be at different spread quantities: (a) 300 μ l of solution A (0.12 g/l); (b) 200 μ l of solution B (0.25 g/l); (c) 300 μ l of solution B (0.25g/l); (d) 400 μ l of solution B (0.25 g/l); (e) 300 μ l of solution B (0.25 g/l), following the first three compression-expansion cycles up to 25 mN/m

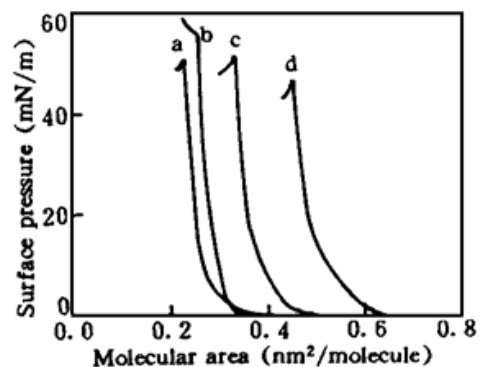


Fig. 3 The compressional isotherms of C₆₀-Be/NC mixtures at different molar ratios: (a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:4.2 and (d) 0:1

3.2 C₆₀-Be/NC 混合 LB 膜的结构表征

在实验过程中发现: 纯 C₆₀-Be LB 膜的制备是非常困难的, 其转移比常常小于 0.80; 然而, 制备 C₆₀-Be/NC 混合物的 LB 膜是相当容易的, 其转移比很容易控制在 1.00±0.05 范围内。

小角 X 光衍射测量常常用来表征 LB 膜的周期结构特性。C₆₀-Be/NC 混合膜及纯 NC 的 LB 多层膜的小角 X 光衍射图样如图 4 所示。在 1~10° 的范围内, 至少可以观察到 5 级较强的衍射峰。证实了这些 LB 膜均具有非常有序的排列结构。利用布拉格公式 $2d \sin \theta = m\lambda$ ($m = 1, 2, 3, \dots$ 整数), 由图 4 中的衍射峰的位置, 可以推出 C₆₀-Be/NC 混合膜和纯 NC 分子 LB 多层膜中每个膜层的平均厚度分别为 5.3 nm 和 5.1 nm, 前者的厚度仅仅比后者的厚度多 0.2 nm。这个事实证实了在混合膜中, C₆₀-Be 分子镶嵌(而不仅仅是上下重叠)在 NC 分子的双脂链之间。

纯 NC 及 C₆₀-Be/NC 的交替和混合 LB 多层膜的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示。注意到在 C₆₀-Be/NC 的混合 LB 多层膜的吸收光谱中出现了一个“肩状”吸收峰(260 nm)。这是由于

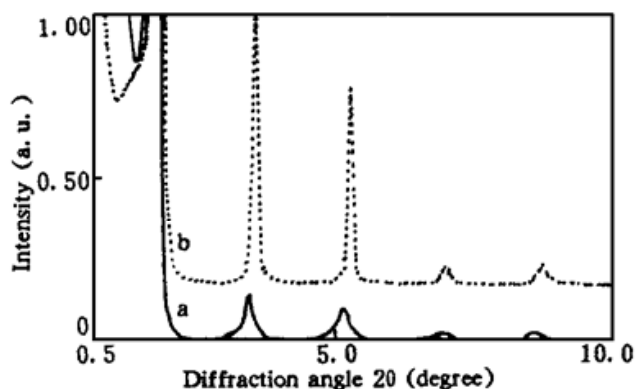


Fig. 4 Small-angle x-ray diffraction patterns of (a) 1:3 C₆₀-Be/NC mixture in a 28 layer Z-type LB film; (b) pure NC in a 35 layer Z-type LB film

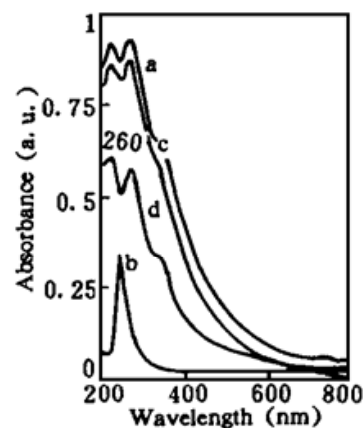


Fig. 5 UV-visible absorption spectra of (a) pure C₆₀-Be (Z-type, 18 layers on each side); (b) pure NC (Z-type, 38 layers); (c) pure C₆₀-Be interleaved with NC (Y-type, 16 bilayers on each side); (d) 1:1 mixture of C₆₀-Be and NC (Z-type, 36 layers on each side)

混合膜中 C₆₀-Be 分子镶嵌在 NC 分子的双脂链之间后, 两者的 π 电子体系相互作用而引起的。这一特性并未出现在 C₆₀-Be/NC 分子交替多层膜中, 原因是两者分别先后淀积在基片上, 它们之间的这种相互作用较弱的缘故。

图 6 给出了淀积在石英玻璃基片上(双面) 18 层 Z 型纯 C₆₀-Be LB 膜以及在正己烷溶液中的紫外-可见吸收光谱图。在 200~800 nm 范围内, LB 膜及溶液中吸收光谱分别呈现出 225, 275, 340 nm 及 232, 260, 328 nm 三个主要吸收带。这些吸收带是与纯 C₆₀ 溶液中的 213、257 和 329 nm 的特征吸收峰相对应的^[8]。与其在正己烷溶液的吸收峰(260 nm 和 328

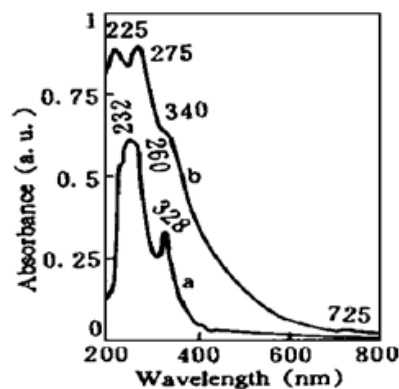


Fig. 6 UV-visible absorption spectra of pure C₆₀-Be (a) in a hexane solution; (b) in a Z-type LB film with 18 layers on each sides of a quartz slide

nm) 相比较, LB 膜中所测到的吸收峰 275 nm 和 340 nm 产生了红移现象, 可以初步认为: 纯 C₆₀-Be 分子在 LB 膜中形成了 J-聚集体。

3.3 二阶非线性系数的测定

在测量二次谐波产生信号过程中, 出射信号非常微弱, 任何偏振组态(P→P, S→P, P→S 和 S→S) 的二次谐波产生信号均与噪声同一数量级, 无法提取出来, 这是由于 C₆₀-Be 分子的准中心对称结构的缘故。

3.4 三阶非线性系数的测定

实验测量了 C₆₀-Be/NC 混合 Z 型多层膜的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 。图 7 中实线给出了所测

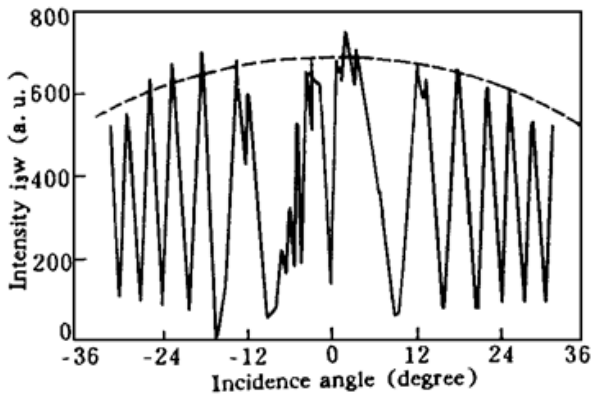


Fig. 7 The S→S THG intensity as a function of the incident angle for C₆₀-Be/NC mixed Z-type multilayers. The solid line is the experimental data. The broken line represents the theoretical fit result

的 S→S 偏振组态的三次谐波产生强度与入射角的关系。图中的条纹来源于 LB 样品前后两表面上的 LB 膜所产生的三次谐波的干涉效应。它的包络曲线可以用最小二乘法拟合出来(见图 7 中的虚线), 进而可得出其中的待定参数 $\chi^{(3)}$ 。

拟合过程中所用的参数如下: 参比物 CS₂ 的折射率在 ω 、 3ω 处的数值分别为 $n_\omega = 1.59$, $n_{3\omega} = 1.63$, 其非线性系数 $\chi^{(3)} = 5.14 \times 10^{-13}$ esu。C₆₀-Be 的折射率在 ω 、 3ω 处的数值分别为 $n_\omega = 2.0$, $n_{3\omega} = 2.3$ 。

图 7 给出了混合膜样品三次谐波产生测量(S→S 分量) 的实验曲线(实线) 和拟合所得到的包络曲线(虚线)。拟合结果是:

$$\chi_{ii}^{(3)} = 2.1 \times 10^{-11} \text{ esu}, \quad (i = x, y)$$

需要说明的是, 作者将 C₆₀-Be 与常用的无机材料 ADP(其 $\chi_{xxx}^{(3)} = 3.0 \times 10^{-14}$ esu) 进行定量比较^[15], 发现: C₆₀-Be 的 $\chi_{xxx}^{(3)}$ 值比 ADP 的 $\chi_{xxx}^{(3)}$ 值要大 700 倍。

对于多层膜样品的三次谐波产生信号, 没有观察到偏振组态为 S→P 和 P→S 的谐波信号, 而仅观察到 S→S 和 P→P 偏振态的谐波信号(见图 7), 这说明实验结果与 LB 膜满足的对称性模型(C_∞) 相一致。另外, 实验曲线(干涉条纹曲线的最大值) 与拟合曲线(包络曲线) 之间存在着一定的误差(见图 7), 作者认为是在拟合过程中没有考虑光在膜中的多重全反射和光斑大小校正因子的影响而造成的。

由图 5 可知, C₆₀-Be/NC 混合膜中存在着三个吸收峰, 其中能级 29410 cm^{-1} (340 nm 处) 非常接近于入射光波长的三倍频(28169 cm^{-1})。可以认为由于三光子近共振效应引起 $\chi^{(3)}$ 的增强^[16]。

结 论 C₆₀-Be/NC 混合多层膜比纯 C₆₀-Be 多层膜具有更加优良的结构性能。 π -A 等温线、吸收和小角 X 射线衍射测量表明: 这种混合膜中结构的改善是由于 C₆₀-Be 分子镶嵌在 NC 分子的双脂链之间造成的。两亲分子 NC 可用作球状或带疏水长链的光学非线性活性材料的隔层, 制备稳定而有序排列的多层膜。本文用三次谐波产生方法测量了 C₆₀-Be 的三阶非线性系数 $\chi^{(3)} = 2.1 \times 10^{-11}$ esu, 导致较大 $\chi^{(3)}$ 值的原因可以解释为在 29410 cm^{-1} (340 nm) 能级附近的三光子近共振效应。

作者衷心感谢中国科学院兰州化学物理研究所姚钟麒研究员为本工作提供的氮冠(醚)(NC)样品。

参 考 文 献

- [1] W. Krastschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, The infrared and ultraviolet absorption spectra of Laboratory-produced carbon dust: Evidence for the presence of the C₆₀ molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**(2~ 3): 167~ 170
- [2] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon *et al.*, Super-conductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀. *Nature*, 1991, **350**(6319): 600~ 601
- [3] C. C. Chen, S. P. Kelty, C. M. Lieber, (Rb_xK_{1-x})₃C₆₀ superconductors: Formation of a continuous series of solid solutions. *Science*, 1991, **253**(5022): 886~ 888
- [4] P. Wang, R. M. Metzger, S. Bandow *et al.*, Superconductivity in Langmuir-Blodgett multilayers of C₆₀ doped with potassium. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(12): 2926~ 2927
- [5] Y. S. Obeng, A. J. Bard, Langmuir films of C₆₀ at the air-water interface. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**(16): 6279~ 6280
- [6] G. Williams, C. Pearson, M. R. Bryce *et al.*, Langmuir-Blodgett films of C₆₀. *Thin Solid Films*, 1992, **209**(2): 150~ 152
- [7] J. L. Brousseau, K. Tian, S. Gauvin *et al.*, Interfacial and vibrational properties of thin films of C₆₀. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **202**(6): 521~ 527
- [8] Y. Tomioka, M. Ishibashi, H. Kajiyama *et al.*, Preparation and structural characterization of fullerene C₆₀ Langmuir film. *Langmuir*, 1993, **9**(1): 32~ 35
- [9] G. Williams, A. J. Moore, M. R. Bryce *et al.*, Langmuir-Blodgett films of the fullerenes C₇₀ and C₆₀. *Synthetic Metals*, 1993, **55-57**(1): 2955~ 2960
- [10] T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura *et al.*, Structure and physical properties of Langmuir-Blodgett films of C₆₀ with amphiphilic matrix molecules. *Synthetic Metals*, 1993, **55- 57**(1): 3131~ 3136
- [11] 蔡瑞芳, 陈 健, 黄祖恩等, 1-苄基-9-氢碳 60 的高选择性合成. 科学通报, 1995, **40**(11): 1055
- [12] Shihong Ma, Xingze Lu, Jiabiao Zheng *et al.*, Structural and optical non-linear characters of hemicyanine derivatives in Langmuir-Blodgett monolayers. *Thin Solid Films*, 1995, **254**(1~ 2): 263~ 267
- [13] F. Diederich, J. Effing, U. Jonas *et al.*, C₆₀ and C₇₀ in a basket? -Investigations of mono- and multi-layers from azacrown compounds and fullerenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**(12): 1599 ~ 1602
- [14] G. Williams, A. Soi, A. Hirsch *et al.*, Langmuir-Blodgett films of 1-t-butyl-9-hydrofullerene-60. *Thin Solid Films*, 1993, **230**(1): 73~ 77
- [15] M. J. Weber, (eds.) CRC Handbook of Laser Science and Technology. (CRC Press. Inc., Boca Raton, Fla., 1986), III (Part 1), 54
- [16] F. Kajzar, J. Messier, Resonance enhancement in cubic susceptibility of Langmuir-Blodgett multilayers of polydiacetylene. *Thin Solid Films*, 1985, **132**(1~ 4): 11~ 19

Fabrication and Optical Nonlinearities of Langmuir-Blodgett Multilayers of 1-Benzyl-9-Hydrofullerene-60

Ma Shihong Lu Xingze Han Kui Liu Liying

Wang Gongming Wang Wencheng Li Yufen

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beam,
Laboratory of Laser Physics and Optics, Department of Physics,
Fudan University, Shanghai 200433)

Chen Jian Cai Ruifang Huang Zuen

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 26 December 1995; revised 3 April 1996)

Abstract The structural features of the LB films of substituted fullerene C₆₀-Be were investigated by π -A isotherm, small angle x-ray diffraction (SAXD) and optical measurements. We found that pure C₆₀-Be molecules existed at the air-water interface in a bulk phase. NC was used as an inert material to construct mixed C₆₀-Be/NC LB films which had a much better quality than the pure C₆₀-Be LB films. Our π -A, UV-visible absorption and SAXD measurements showed that the structural improvement in the mixed C₆₀-Be/NC LB films was realized by insertion of the C₆₀-Be molecules between the two hydrophobic chains of the NC molecules. The relatively large third-order nonlinear susceptibility $\chi_{XXX}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 2.1 \times 10^{-11}$ esu was deduced by measuring THG from mixed C₆₀-Be/NC LB films. The NC molecules have attractive features as an inert material in fabrication of LB multilayers made from optically nonlinear materials with hydrophobic long tails or ball-like structures.

Key words fullerene derivative, Langmuir-Blodgett multilayers, optical nonlinearity.