

# Langmuir-Blodgett 膜中分子聚集行为的 偶极作用模型<sup>\*</sup>

韩 奎<sup>†</sup> 李海鹏 吴玉喜 沈晓鹏 黄志敏

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2004 年 12 月 10 日收到, 2005 年 7 月 25 日收到修改稿)

基于经典静电场理论, 描述了 Langmuir-Blodgett (LB) 膜中棒状分子聚集行为的偶极作用模型, 给出了 LB 膜结构与光谱性质的关系. 讨论了 X 型或 Z 型膜中分子间距、层间距、分子取向、膜层数等结构参数对分子聚集行为的影响. 理论结果与实验值符合较好.

关键词: Langmuir-Blodgett 膜, 聚集体, 偶极相互作用, 半花菁

PACC: 6817, 8715, 7855, 0765E

## 1. 引 言

Langmuir-Blodgett (LB) 膜技术是一种在分子水平上精确控制薄膜厚度和分子排列的制膜技术. 利用 LB 膜技术将有机双亲染料在分子水平上组装成单层或多层分子有序排列的有机超薄膜, 它具有独特的准二维结构, 成为物理学、化学、材料科学、分子电子学和生物学等多学科交叉渗透的新的研究领域<sup>[1-3]</sup>. 有机分子在 LB 膜中通常形成聚集体, 分为 J 聚集体和 H 聚集体两种类型, 分别表现为吸收或荧光光谱峰相对于单体发生红移和蓝移. 而聚集体的存在将显著改变膜的宏观光学特性. 从分子设计角度看, 膜中染料分子的微观结构决定着体系的多种性质. 膜分子的性质、分子取向排列和分子相互作用等因素是影响分子聚集程度和种类的主要因素, 决定着 LB 膜的宏观物理化学性质. 所以理论和实验上都有必要搞清楚聚集行为的成因和特征, 以便成功地设计和制备高性能的 LB 膜光电功能器件.

根据单层膜中分子的排列, LB 多层膜分为 X 型、Y 型、Z 型. X 型膜和 Z 型膜都具有头对尾排列结构, 而 Y 型膜具有头对头(尾对尾)结构. 实验上,

人们用吸收和荧光等方法研究了 LB 膜中分子聚集行为<sup>[4-6]</sup>, 分析了层间相互作用对聚集特性的影响<sup>[7]</sup>. 从理论角度看, 量子化学理论是计算分子体系光学和电学性质十分有效的方法, 由于受计算条件的限制, 精确的量子化学计算只能适用于小分子, 对于介观尺度的大分子和分子聚集体而言, 目前只能采用简单的模型进行模拟计算, 理论还需进一步完善. 近年来, 人们采用偶极作用模型研究了大分子和聚集体的非线性光学响应<sup>[8-11]</sup>, 由于缺少有效的理论模型, 分子个体以及分子个体间的耦合作用是如何影响分子聚集行为方面的研究报道相对较少. 事实上, 偶极相互作用对系统的物理性质有重要影响<sup>[7, 12, 13]</sup>, 比如吸收光谱、各种激发谱等. 而对 LB 中聚集体偶极相互作用的理解对实用 LB 膜器件的研制具有重要的指导作用. 本文基于经典静电学理论, 描述了 LB 膜偶极相互作用, 从理论上研究了分子取向和偶极相互作用对 X 型或 Z 型膜分子聚集行为的影响程度.

## 2. LB 膜结构模型

理想的 LB 膜是紧密的有序分子膜. 通常所用的有机分子都是棒状的两亲分子, 亲水端一般具有

<sup>\*</sup> 教育部留学归国人员实验室建设基金(批准号 2003624)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: han6409@263.net

光电活性的基团,疏水端是长烷基链. 单个分子在膜中的有效占据空间可以看作圆柱体或“刚性棒”, 这样 LB 膜就可以看作由这些刚性棒密堆积成的准二维类晶层状薄膜.

显然, 薄膜的类晶结构与刚性棒的堆积方式有关. 对于密堆积而言, 刚性棒在基板平面( $xoy$ 面)上的排列方式只有两种类型: 四方密排和六角密排, 并且实验上都观察到了这两种结构<sup>[14,15]</sup>. 四方密排到六角密排的变化对偶极相互作用的影响很小<sup>[9]</sup>, 但四方密排结构简单, 便于处理取向倾斜问题.

设单层膜内分子间距为  $a$ , 相邻两层膜间距为  $d$ ,  $D$  为分子临界间距,  $D \leq a$ .  $D$  的存在是由于分子间存在硬核作用, 不能无限制地挤压分子. 对于四方密排结构, 晶胞基矢为  $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{b} = a\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{c} = d\mathbf{k}$ . 格点  $(u, v, w)$  的位置可用矢量  $\mathbf{r}$  表示, 即

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}. \quad (1)$$

### 3. 偶极相互作用模型

通常, 入射光波长远大于晶胞大小和薄膜厚度, 因此聚集体内分子的相互作用可以用偶极近似描述<sup>[9]</sup>. 这时, 位于晶格格点上的刚性棒被彼此互相平行的电偶极子  $\mathbf{p}$  代替, 刚性棒间的相互作用可以用层状电偶极子阵列来描述. 电偶极子  $\mathbf{p}$  的方向与基底法线方向 ( $z$  方向) 成夹角  $\theta$ ,  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , 称为取向倾斜角. 当  $\theta = 0^\circ$  时, 电偶极子直立在基底上, 当  $\theta \neq 0^\circ$  时, 电偶极子在基底 ( $xoy$  平面) 的投影分为最近邻 (NN) 取向和次近邻 (NNN) 取向. 对于 Z 型膜而言, 每一层内和层与层间电偶极矩取向均相同, 则

$$\mathbf{p} = \begin{cases} p\sin\theta\mathbf{i} + 0\mathbf{j} + p\cos\theta\mathbf{k} & (\text{NN}), \\ \frac{p\sin\theta}{\sqrt{2}}\mathbf{i} + \frac{p\sin\theta}{\sqrt{2}}\mathbf{j} + p\cos\theta\mathbf{k} & (\text{NNN}). \end{cases} \quad (2)$$

双亲分子间相互作用主要来源于发色团电子给体和电子受体, 疏水长链长度对电偶极子长度的影响很小. 因此, 染料分子选定后电偶极子长度和大小一般为常数. 根据电偶极子长度  $l$  与分子间距  $a$  的相对大小, 电偶极子可近似为点偶极子和扩展偶极子<sup>[10,11]</sup>.

$N$  个分子形成的聚集体中, 分子  $i$  和分子  $j$  间的偶极相互作用能为  $W_{ij}$ . 在点偶极子近似 (PDA) 下, 分子的跃迁偶极距  $\mu$  被  $p = \mu$  的经典点偶极子

代替, 两偶极子间的相互作用能  $W_{ij}$  可以写为

$$\begin{aligned} W_{ij} &= (1 - 3\cos^2\phi) \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^3} \\ &= (1 - 3\cos^2\phi) \left(\frac{D}{R}\right)^3 \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3} \\ &= \xi_{ij} W_{dmax}. \end{aligned} \quad (3)$$

这里

$$\begin{aligned} W_{dmax} &= \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3}, \\ \xi_{ij} &= (1 - 3\cos^2\phi) \left(\frac{D}{R}\right)^3, \\ R &= |\mathbf{R}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \\ \phi &= \angle \mathbf{p}, \mathbf{R}. \end{aligned}$$

在扩展的偶极子近似 (EDA) 下, 分子的跃迁偶极距  $\mu$  被大小为  $p = \mu = ql$  的扩展偶极子代替. 两偶极子间的相互作用能  $W_{ij}$  可以写为

$$\begin{aligned} W_{ij} &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{1}{R_{++}} + \frac{1}{R_{--}} - \frac{1}{R_{+-}} - \frac{1}{R_{-+}} \right) \\ &= \left(\frac{l}{a}\right)^{-2} \left(\frac{a}{D}\right)^{-2} \left( \frac{2D}{R} - \frac{D}{R_{+-}} - \frac{D}{R_{-+}} \right) \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3} \\ &= \xi_{ij} \cdot W_{dmax}. \end{aligned} \quad (4)$$

这里

$$\begin{aligned} W_{dmax} &= \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3}, \\ \xi_{ij} &= \left(\frac{l}{a}\right)^{-2} \left(\frac{a}{D}\right)^{-2} \left( \frac{2D}{R} - \frac{D}{R_{+-}} - \frac{D}{R_{-+}} \right), \\ R_{+-} &= \sqrt{R^2 + l^2 - 2Rl\cos\phi}, \\ R_{-+} &= \sqrt{R^2 + l^2 + 2Rl\cos\phi}. \end{aligned}$$

在二能级近似下, 单体和聚集体的激发能分别为  $E^{\text{mon}}$  和  $E$ , 分别对应光谱的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ . 根据分子激子理论<sup>[11,16]</sup>, 有

$$\begin{aligned} E &\approx E^{\text{mon}} + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N W_{ij} \\ &= E^{\text{mon}} + \bar{W}. \end{aligned} \quad (5)$$

这里,  $\bar{W} = \xi W_{dmax}$  为平均每个分子的相互作用能 (单位为 J),

$$W_{dmax} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3}$$

为二聚体最大偶极相互作用能, 而系数

$$\xi = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N \xi_{ij}$$

表征了 LB 膜分子间耦合程度, 我们称之为偶极耦

合因子.

(5)式进一步得出

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda_{\max}} - \frac{1}{\lambda_{\max}^{\text{mon}}} \approx \frac{\xi \cdot W_{d_{\max}}}{hc} \\ &= \xi \frac{p^2}{\epsilon_r D^3} \frac{1}{2} \times 10^{-6}.\end{aligned}\quad (6)$$

这里  $\Delta\tilde{\nu}$  的单位为  $\text{nm}^{-1}$ ,  $h$  为普朗克常量,  $c$  为真空中的光速,  $p$  为分子电偶极矩(单位为 Deb,  $1\text{Deb} = 3.33564 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ ),  $D$  为分子临界间距(单位为 nm).

由(5)和(6)式可看出:与单体( $\bar{w} = 0$ )相比,分子间相互作用能  $\bar{w}$  为负时对应光谱峰红移,聚集体为 J 聚集体; $\bar{w}$  为正时聚集体对应光谱峰蓝移,为 H 聚集体.(6)式近似号左端反映了聚集体的宏观光谱性质,右端包含了膜的微观信息,如分子大小、分子取向、排列方式等,即反映了膜中分子聚集的状态.

## 4. 结果及讨论

实验中通过控制制膜条件,我们可以得到各种结构的 LB 膜. LB 膜的微观结构主要由分子间距  $a$ 、相邻两层膜间距  $d$ 、取向倾角  $\theta$ 、多层膜层数  $g$  等参数来表征.

当膜分子选定( $p$  和  $D$  也就一定)以后,膜结构的不同也就表现为耦合因子  $\xi$  的差别.因此,对于一定分子的 LB 膜,聚集体总的相互作用也就只表现为耦合因子  $\xi$ .通过讨论  $a, d, \theta, g$  等参数对耦合因子  $\xi$  的影响,来研究有机分子 Z 型 LB 单层和多层膜的微观结构对偶极相互作用能以及聚集体状态的影响. Z 型膜情况同样适用于 X 型膜.

### 4.1. 取向垂直结构( $\theta = 0^\circ$ )

对于单层膜而言,电偶极子周期排布成平面点阵,耦合因子  $\xi$  与  $a, l$  有关.在 PDA 和 EDA 下,分别计算了  $\theta = 0^\circ$  时  $\xi$  随  $\frac{a}{D}, t = \frac{l}{a}$  的变化关系,结果见图 1.

在 PDA 下,  $N = 1600$  和  $N = 10000$  时,耦合因子  $\xi$  变化趋势相同,两者相差小于 5%,表明聚集分子数  $N$  的大小只影响计算精度.本文取  $N = 1600$  来

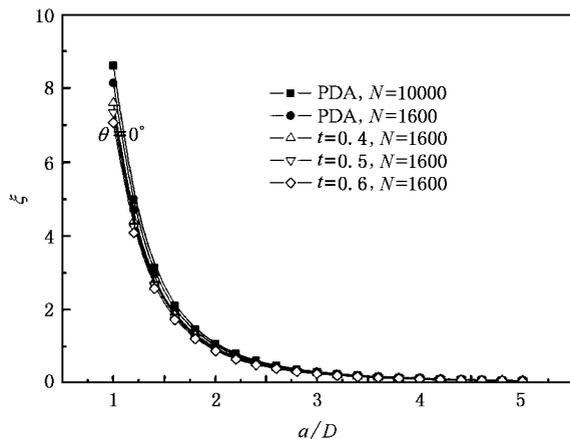


图 1 单层膜内耦合因子  $\xi$  与  $a/D$  的关系  $t = \frac{l}{a}$

近似每一层内聚集分子数,由图1可知,单层膜内耦合因子  $\xi$  随着分子间距增大而迅速衰减.当  $a = 1.5D$  时,  $\xi \approx 2.40$ ,约等于间距为  $D$  的一维分子链的耦合因子<sup>[16]</sup>;当  $a = 2D$  时,单层膜的耦合因子衰减为间距为  $D$  的二聚体的耦合因子( $\xi = 1$ ); $a > 2.5D$  时,分子间偶极相互作用则可以忽略.因此,分子间偶极相互作用有效距离约为  $2D-2.5D$ .一般情况下,棒状分子的临界间距  $D$  约为  $0.3-0.5$  nm,我们可以估算出分子间相互作用约为  $1$  nm,这与 Hayden 等<sup>[17]</sup>的实验结果相符.当  $\theta = 0^\circ$  时,PDA 下的耦合因子  $\xi$  要小于 EDA 的情形,但两者仅是数值细节上有所差别.当  $\frac{l}{a} < 0.30$ ,EDA 与 PDA 计算结果相差小于 5%;当  $\frac{l}{a} > 0.30$  时,PDA 的误差将变大.本文中所用到的 PDA 对应于  $\frac{l}{a} < 0.30$  情形,而 EDA 对应于  $\frac{l}{a} > 0.30$  情形(本文以  $\frac{l}{a} = 0.60$  为例).不失一般性,为讨论方便以后取  $D = 0.5$  nm,  $a = 1.5D$ .

图 2 给出了 Z 型多层膜内耦合因子  $\xi$  与层间距  $d$  和层数  $g$  的关系.当  $\theta = 0^\circ$  时,Z 型多层膜的耦合因子  $\xi$  小于单层膜的耦合因子,减小层间距和增加层数均有利于增强层与层间相互作用能.随着层间相互作用的增强,Z 型 LB 多层膜耦合因子  $\xi$  逐渐减小,由正变负,体系由 H 聚集体变为 J 聚集体,使得聚集状态发生变化(相变),表现为光谱红移,实验上也观察到了这种现象<sup>[7,18]</sup>.对比图 2(a)和(b)可知,

EDA 和 PDA 情形计算结果的变化规律是一致的,但前者数值要大于后者,并且两者间的差别随着层间距  $d$  的减小而增大.

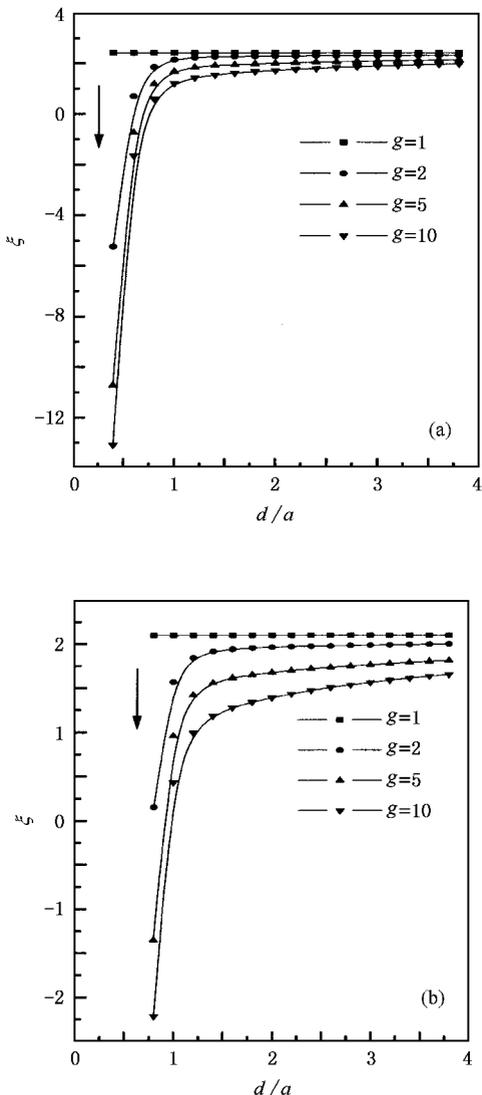


图 2 Z 型多层膜内耦合因子  $\xi$  与  $d/a$  及  $g$  的关系  $a = 1.5D, \theta = 0^\circ, l/a = 0.60$ . (a) PDA, (b) EDA

我们计算了半花菁染料单层膜的紫外吸收光谱,参数取值如下<sup>[3,5]</sup>:  $p = 13.8 \text{ Deb}, a = 0.8 \text{ nm}, l = 0.65 \text{ nm}, d = 3.5 \text{ nm}, \epsilon_r = 2.0, \theta = 0^\circ$ . 由(6)式计算得出 H 聚集体的吸收峰  $\lambda_{\max}$ , 结果见表 1. 从表 1 可以看出,计算结果与实验值符合很好,两者差别主要是基底效应、溶剂效应等因素造成的.

4.2. 取向倾斜结构 ( $\theta \neq 0^\circ$ )

许多实验已证实 LB 膜中分子长轴要偏离基底

表 1 半花菁单层膜 H 聚集体的吸收峰

$\lambda_{\max}^{\text{mon}}/\text{nm}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	
	理论值	实验值 <sup>[5,19]</sup>
450	396 (PDA) 384 (EDA)	390
460	404 (PDA) 391 (EDA)	340—400

法线方向 ( $z$  轴), 倾角  $\theta$  是影响聚集体类型的最重要因素. 理想情况下, 分子取向分为 NN 和 NNN 两种. 在 NN 和 NNN 取向下, 我们分别计算了 Z 型膜中耦合因子  $\xi$  与  $\theta, d, g$  的关系, 结果见图 3 和图 4.

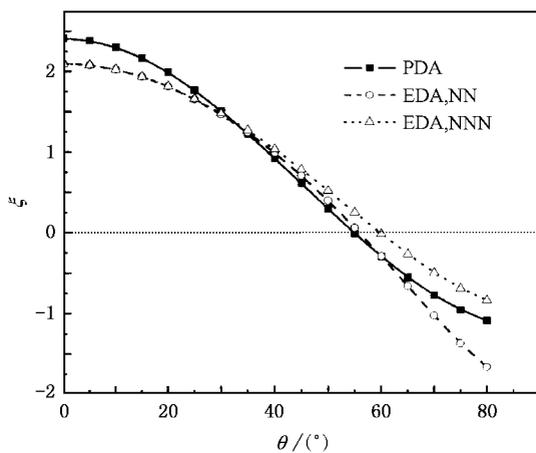


图 3 单层膜内耦合因子  $\xi$  与  $\theta$  的关系  $a = 1.5D, l/a = 0.60$

由图 3 和图 4 可知, 倾角  $\theta$  由  $0^\circ$  到  $90^\circ$  增加时, 耦合因子  $\xi$  (或者称偶极相互作用能) 不断减小, 由正值变为负值, 体系由 H 聚集体变为 J 聚集体, 聚集状态发生变化. 单体 ( $\xi = 0$ ) 对应的取向倾角我们称为临界角  $\theta_A$ . 对于单层膜 ( $g = 1$ ), 由图 3 知,  $\theta_A = 54.7^\circ$  (PDA),  $56^\circ$  (NN),  $60.9^\circ$  (NNN). 这一点从实验上已经得到证实, 对于半花菁单层膜而言,  $\theta < 54.7^\circ$  是 H 聚集体; 对于部花菁单层膜而言,  $\theta$  接近  $90^\circ$  是 J 聚集体.

对于 Z 型单层膜, 由图 4 可以看出,  $\theta_A$  随着层间距  $d$  减小和层数  $g$  增加而增大. 这说明层间相互作用增强有利于增大临界角  $\theta_A$  值, 使得 H 聚集体存在的角度范围增大. 此外, PDA 下 NN 取向与 NNN 取向计算的结果相同. 然而, EDA 下分子取向从 NN 到 NNN 变化时, LB 膜的  $\xi$  和  $\theta_A$  都将变大.

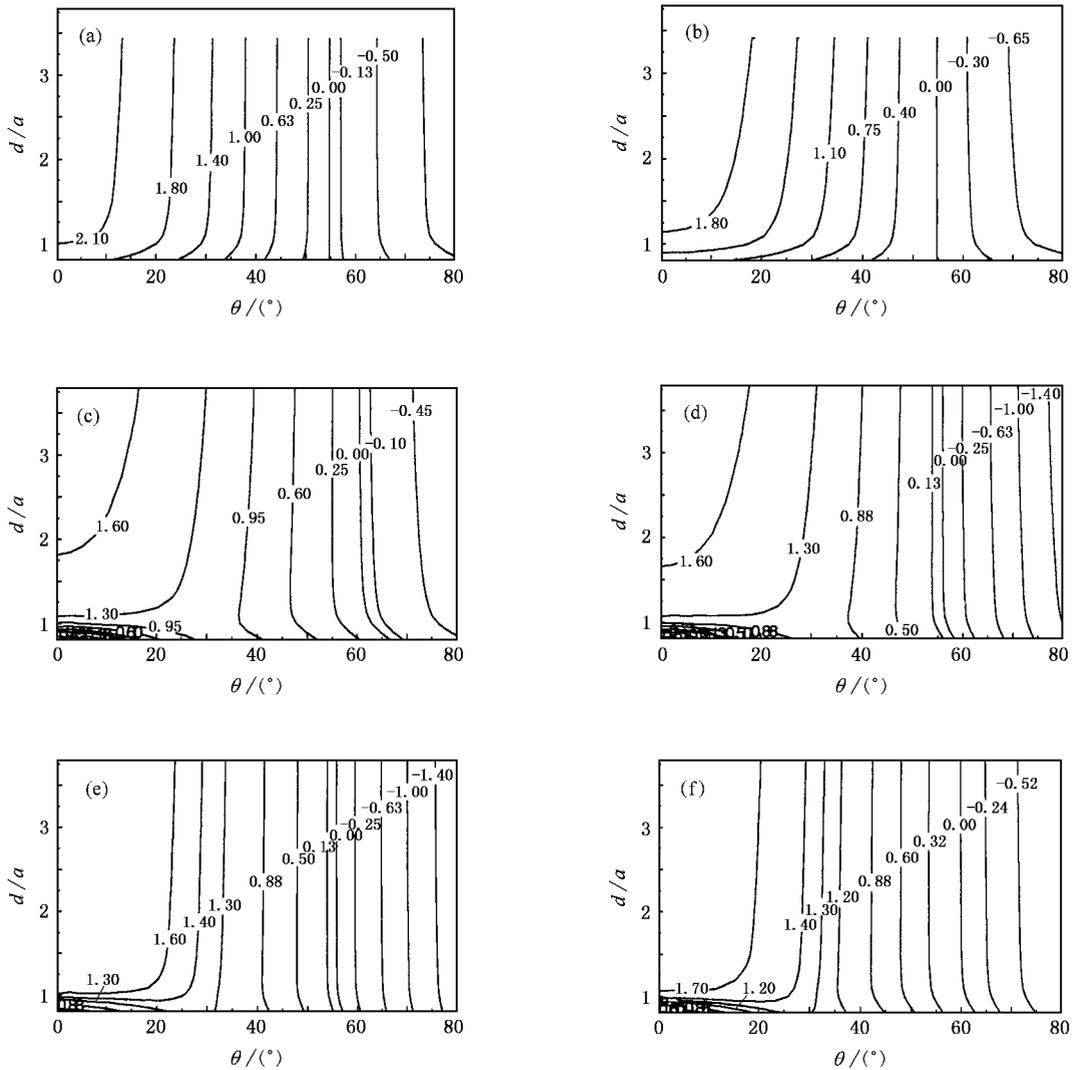


图4 Z型多层膜内耦合因子  $\xi$  与  $d/a$ ,  $\theta$ ,  $g$  的关系  $a = 1.5D$ ,  $\frac{l}{a} = 0.60$ . (a) PDA,  $g = 2$ ; (b) PDA,  $g = 5$ ; (c) EDA, NN,  $g = 2$ ; (d) EDA, NN,  $g = 5$ ; (e) EDA, NNN,  $g = 2$ ; (f) EDA, NNN,  $g = 5$

## 5. 结 论

本文建立了棒状分子 LB 膜微观结构和宏观光谱特性的关系. 通过计算 Z 型 LB 膜内相互作用的偶极耦合因子, 得出薄膜结构对聚集体相互作用能和聚集行为以及吸收光谱的影响情况. 结果表明, 层与层之间的相互作用与一层内分子间相互作用效果恰恰相反. 聚集体存在状态正是两者相互竞争的结果. 对于 Z 型膜而言, 单层内分子间距和取向倾角增大(层内分子相互作用减小), 层间距离减小和层数增加(层间分子相互作用增强)都会造成耦合因

子减小, 体系总的相互作用能逐渐减小. 聚集体由 H 聚集体向 J 聚集体变化. 在这四个因素中, 前三者的影响最主要, 这也充分表明膜的微观结构决定了宏观性质. 对于 Z 型多层膜而言, 层间相互作用的增强有利于增大临界角  $\theta_A$  值, 这使得 H 聚集体存在的角度范围增大. 此外, PDA 下 NN 取向和 NNN 取向计算结果相同, 但是, EDA 下分子取向从 NN 到 NNN 变化时, LB 膜的  $\xi$  和  $\theta_A$  都将变大. 理论计算结果与实验值符合较好, 偶极相互作用模型能够很好地描述 LB 膜聚集行为. 本文结论同样适于 X 型 LB 膜, 有关 Y 型膜结构和偶极相互作用对分子聚集状态的影响将另文发表.



- [ 1 ] Huang C H , Li F Y , Huang Y Y 2001 *Ultrathin Films for Optics and Electronics* ( Beijing : Peking University Press ) p5 ( in Chinese ) [ 黄春辉、李富友、黄岩谊 2001 光电功能超薄膜 ( 北京 : 北京大学出版社 第 5 页 ) ]
- [ 2 ] Chen Y J , Zhao R G , Yang W S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 284 ( in Chinese ) [ 陈永军、赵汝光、杨威生 2005 物理学报 **54** 284 ]
- [ 3 ] Petty M C 1996 *Langmuir-Blodgett Films : An Introduction* ( Cambridge : Cambridge University Press ) p10
- [ 4 ] Pu X Y , Liu Q J , Zhang Z M *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 60 ( in Chinese ) [ 普小云、柳清菊、张中明等 1998 物理学报 **47** 60 ]
- [ 5 ] Gallos L K , Stathatos E , Lianos P *et al* 2002 *Chem. Phys.* **275** 253
- [ 6 ] Ouyang J M , Zhang Z M 1999 *Colloids Surf. A* **198** 37
- [ 7 ] Wang W J , Xu J H , Lu X Z *et al* 1999 *Acta Phys. Chim. Sin.* **15** 471 ( in Chinese ) [ 王文军、徐建华、陆兴泽等 1999 物理化学学报 **15** 471 ]
- [ 8 ] Jensen L , Åstrand P O , Osted A *et al* 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 4001
- [ 9 ] Panhuis M , Munn R W 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6763
- [ 10 ] Taylor D M , Bayes G F 1994 *Phys. Rev. E.* **49** 1439
- [ 11 ] Hirano Y , Miura Y F , Sugi M *et al* 2002 *Colloids Surf. A* **198** 37
- [ 12 ] Xie Z W , Liu W M 2004 *Phys. Rev. A* **70** 045602
- [ 13 ] Xie Z W , Cao Z X , Kats E I *et al* 2005 *Phys. Rev. A* **71** 025601
- [ 14 ] Bourdieu L , Silberzan P , Chatenay D 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2029
- [ 15 ] Meyer E , Howald L , Overney R M *et al* 1991 *Nature* **349** 398
- [ 16 ] Shang S X 1993 *Modern Physical Experiment Technology* ( Beijing : Higher Education Press ) p59 ( in Chinese ) [ 尚世铤 1993 近代物理实验技术 ( 北京 : 高等教育出版社 ) 第 59 页 ]
- [ 17 ] Hayden L M 1998 *Phys. Rev. B* **38** 3718
- [ 18 ] Han K , Yang Q C , Wang Q *et al* 2004 *J. Atom. Mol. Phys.* **21** 239 ( in Chinese ) [ 韩 奎、杨青春、王 群等 2004 原子与分子物理学报 **21** 239 ]
- [ 19 ] Hall R A , Thistlethwaite P J , Grieser F *et al* 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 11974

## The dipolar interaction model of the molecular aggregation in Langmuir-Blodgett films <sup>\*</sup>

Han Kui<sup>†</sup> Li Hai-Peng Wu Yu-Xi Shen Xiao-Peng Huang Zhi-Min

( College of Science , China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China )

( Received 10 December 2004 ; revised manuscript received 25 July 2005 )

### Abstract

Based on the classical electrostatics theory , the model of dipole-dipole interaction in the aggregation of rod-like amphiphilic molecules in Langmuir-Blodgett ( LB ) films has been presented in the paper. The relations between LB films structure and spectral absorption peak were obtained by using this model. For Z-type films , the dependence of molecular aggregation state on the structure parameters , i. e. separation distance  $a$  , separation between two adjacent layers  $d$  , molecular orientation  $\theta$  , and layer number  $g$  , were studied by applying our model. The theoretical results agree well with experimental data.

**Keywords :** Langmuir-Blodgett films , aggregate , dipole-dipole interaction , hemicyanine

**PACC :** 6817 , 8715 , 7855 , 0765E

<sup>\*</sup> Project supported by the Experimental Set-up Foundation for Returned Oversea Chinese Scholars from the Ministry of Education of China ( Grant No. 2003624 ).

<sup>†</sup> E-mail : han6409@263.net