

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

白 磊 韩 奎<sup>†</sup> 唐 刚 李海鹏 王洪涛 黄志敏 张兆慧

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2007 年 1 月 19 日收到, 2007 年 3 月 6 日收到修改稿)

利用经典静电场理论, 描述了 Y 型 Langmuir-Blodgett (LB) 膜中棒状分子聚集行为的偶极作用模型, 给出了 Y 型 LB 膜结构与光谱性质的关系, 讨论了 Y 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, 并在此基础上比较了 Y 型膜和 Z 型膜分子聚集行为的异同. 理论结果与实验规律符合较好.

关键词: Y 型 Langmuir-Blodgett 膜, 聚集体, 偶极相互作用, 吸收光谱

PACC: 6817, 8715, 7855, 7840

## 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. LB 膜技术是目前进行有序分子构筑最方便、最有效的方法和手段. 而 LB 膜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<sup>[4]</sup>, 而聚集体的存在将显著改变膜的宏观光学特性. 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>[5-8]</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>[9-11]</sup>, 比如吸收光谱、各种激发谱等. 而对 LB 膜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. 根据膜中分子的排列, LB 多层膜分为 X 型、Y 型和 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. 文献<sup>[12]</sup>采用偶极作用模型研究了 X 型和 Z 型膜中分子的聚集行为. 但在许多实际情况

下, 在制备 X 型或 Z 型膜的过程中, 实际制备出的是 Y 型膜, 这是因为制备出的 X 型或 Z 型膜往往在很短时间内分子排列方式发生重排, 而转向 Y 型排列方式<sup>[13-15]</sup>. 此外, 在实际应用中, Y 型膜的结构稳定性较好, 应用也更为广泛. 所以研究清楚 Y 型膜的分子聚集行为对制备 LB 膜器件更具有现实指导意义. 本文基于经典静电学理论, 描述了 Y 型 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 Y 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可以简化为棒状的两亲分子, 亲水端一般具有光电活性基团, 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>[16,17]</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>[6]</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

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 30674177)和中国矿业大学科技基金(批准号: DK061064)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: han6409@263.net

间距为  $d$ , 分子临界间距为  $D$ , 且  $D \leq a$ .  $D$  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  $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{b} = a\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{c} = dk$ . 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

在 LB 膜中, 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>[6]</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  $\theta$ ,  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ , 称为取向倾斜角. 当  $\theta = 0$  时, 电偶极子直立在基底上, 当  $\theta \neq 0$  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 Y 型膜而言, 同一层内的电偶极矩取向均相同, 则

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

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>[7,8]</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, 分子的跃迁偶极矩  $\mu$  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

$$\begin{aligned} W_{ij} &= -\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{E}_i \\ &= -\mathbf{p}_j \cdot \frac{\chi(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{R})\mathbf{R} - R^2\mathbf{p}_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^5} \\ &= \frac{R^2\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_i - \chi(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{R})\chi(\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{R})}{R^5} \\ &\quad \cdot \frac{D^3}{p^2} \cdot \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3} \\ &= \xi_{ij} \cdot W_{d \max}, \end{aligned} \quad (3)$$

这里

$$\begin{aligned} W_{d \max} &= \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3}, \\ \xi_{ij} &= \frac{R^2\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_i - \chi(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{R})\chi(\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{R})}{R^5} \cdot \frac{D^3}{p^2}, \end{aligned}$$

$$R = |\mathbf{R}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|.$$

当  $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_j$  时 (3) 式就与 X 型和 Z 型膜中 PDA 的表达形式一样了<sup>[12]</sup>.

在扩展的偶极子近似 (EDA) 下, 分子的跃迁偶极矩  $\mu$  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

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

这里

$$\begin{aligned} W_{d \max} &= \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3}, \\ \xi_{ij} &= \left( \frac{l}{a} \right)^{-2} \cdot \left( \frac{a}{D} \right)^{-2} \left[ \frac{D}{R_{++}} + \frac{D}{R_{--}} - \frac{D}{R_{+-}} - \frac{D}{R_{-+}} \right], \end{aligned}$$

$i$  表示偶极子  $i$ ,  $j$  表示偶极子  $j$ ,  $+$  表示正电荷中心,  $-$  表示负电荷中心, 例如  $R_{++} = |\mathbf{r}_{+i} - \mathbf{r}_{+j}|$  代表  $i$  偶极子中正电荷中心与  $j$  偶极子中正电荷中心的距离.

在二能级近似下, 单体和聚集体的激发能分别为  $E^{\text{mon}}$  和  $E$ , 分别对应吸收光谱的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}}$  和  $\lambda_{\text{max}}$ . 根据分子激子理论<sup>[8,18]</sup>, 有

$$E \approx E^{\text{mon}} + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} W_{ij} = E^{\text{mon}} + \xi W_{d \max},$$

其中,  $W_{d \max} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r D^3}$  是二聚体偶极相互作用能;  $\xi = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \xi_{ij}$  表征 LB 膜分子间的耦合程度, 我们称之为偶极耦合因子. 由于

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{max}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}}} \approx \frac{\xi \cdot W_{d \max}}{hc} = \xi \cdot \frac{p^2}{\epsilon_r D^3} \cdot \frac{1}{2} \times 10^{-6}, \quad (5)$$

进一步可得

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}}}{\Delta\bar{\nu} \cdot \lambda_{\text{max}}^{\text{mon}} + 1}, \quad (6)$$

这里  $\Delta\bar{\nu}$  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,  $1 \text{ Deb} = 3.133564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ),  $D$  为分子临界间距 (单位为 nm). 与单体 ( $\bar{W} = 0$ ) 相比, 分子间相互作用能  $\bar{W}$  (这里  $\bar{W} = \xi_{ij} \cdot W_{d \max}$ ) 为负时对应光谱峰红移, 聚集体称为  $J$  聚集体;  $\bar{W}$  为正时聚集体对应光谱峰蓝移, 为

H 聚集体。(6) 式等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. 结果与讨论

实验中通过控制制膜条件, 我们可以得到各种结构的 Y 型 LB 膜。Y 型 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 Y 型 LB 膜, 聚集体总的相互作用也就只表现为耦合因子  $\xi$ 。因此, 通过讨论  $a, d, \theta, g$  等参数与耦合因子  $\xi$  的关系就可以来研究有机分子 Y 型 LB 双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。

### 4.1. 取向垂直结构 ( $\theta = 0^\circ$ )

对于 Y 型 LB 膜而言, 讨论单层膜是没有意义的, 为此我们先讨论 Y 型双层膜的情况。双层 Y 型 LB 膜上下两层的电偶极子都在各自层内周期排布成平面点阵, 只是上下两层的取向不同, 从剖面来看成头对头或尾对尾的排列形式, 若是偶极子与基板法线的夹角  $\theta$  不为  $0^\circ$ , 从剖面看则成鱼骨状结构, 如图 1 所示。对点偶极子来说层间距  $d$  是指上下两层点偶极子的距离; 对扩展偶极子而言, 层间距  $d$  则为上下两层扩展偶极子中心之间的距离。

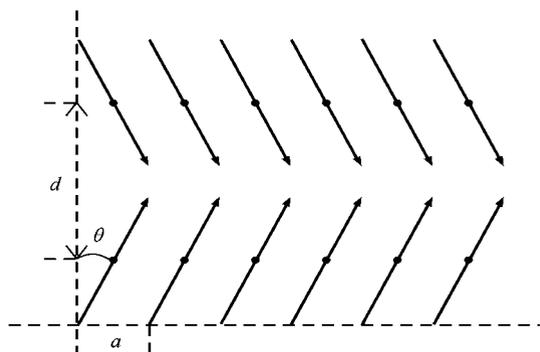


图 1 Y 型双层膜剖面图(图中箭头方向为分子的偶极矩取向)

在双层 Y 型 LB 膜中, 耦合因子与  $a, l, d$  有关。图 2 为在 PDA 和 EDA 情况下耦合因子  $\xi$  随  $a/D$  的变化关系图 ( $\theta = 0^\circ$ )。由文献 [12] 可知, 每层分子数  $N$  取值的大小只影响计算精度, 所以本文取  $N = 1600$  来近似每层内聚集分子数。由图 2 可知, 双层 Y

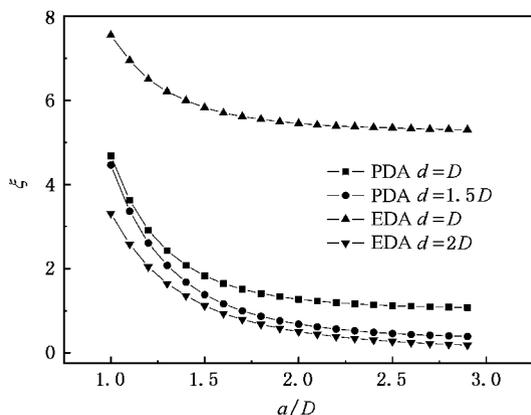


图 2 双层膜内耦合因子  $\xi$  与  $a/D, d$  的关系

型膜耦合因子  $\xi$  随着分子间距增大而衰减, 当  $a \geq 2.5D$  时, 双层膜的耦合因子衰减到稳定值不再变化, 说明这时同层内分子间的偶极相互作用可以忽略, 此时的耦合因子的数值反映的是层间的偶极相互作用的大小, 因此双层膜中分子间偶极相互作用的有效距离在  $2.5D$  左右。一般情况下, 棒状分子的临界间距  $D$  约为  $0.3-0.5$  nm, 所以可以估算出同层内分子间相互作用有效距离约为  $1$  nm, 这与 Hayden<sup>[19]</sup> 以及文献 [12] 等的结果相符。另一方面, 在 PDA 模式下, 当双层膜的层间距  $d$  增大时耦合因子明显减小, 即相互作用能随层间距增大而减小。

图 3 给出了垂直取向 ( $\theta = 0^\circ$ ) 情况下 Y 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, Y 型多层膜内耦合因子  $\xi$  随层间距  $d$  的增大和层数  $g$  的减小而迅速减小, 表明减小层间距和增加层数有利于增强层与层之间的相互作用。此外,  $\theta = 0^\circ$  时, Y 型多层膜的耦合因子都是正的, 在光谱上表现为相对于单体的蓝移, 表明在垂直取向, Y 型多层膜是 H 聚集体<sup>[20-24]</sup>, 这一点与 X 和 Z 型膜不同<sup>[12]</sup>。在 PDA 和 EDA 情形下的计算结果的变化规律是一致的, 但后者的数值要大于前者, 并且两者间的差别随层间距  $d$  的减小而增大。在以上模型的基础上, 我们计算了半花菁 Y 型多层膜的紫外吸收光谱, 取参数如下<sup>[4, 24-26]</sup>:  $p = 13.8$  Deb,  $a = 0.8$  nm,  $l = 0.65$  nm,  $d = 3.5$  nm,  $\epsilon_r = 2.6 \pm 0.3$ ,  $\theta = 0^\circ$ ,  $g = 30$ , 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

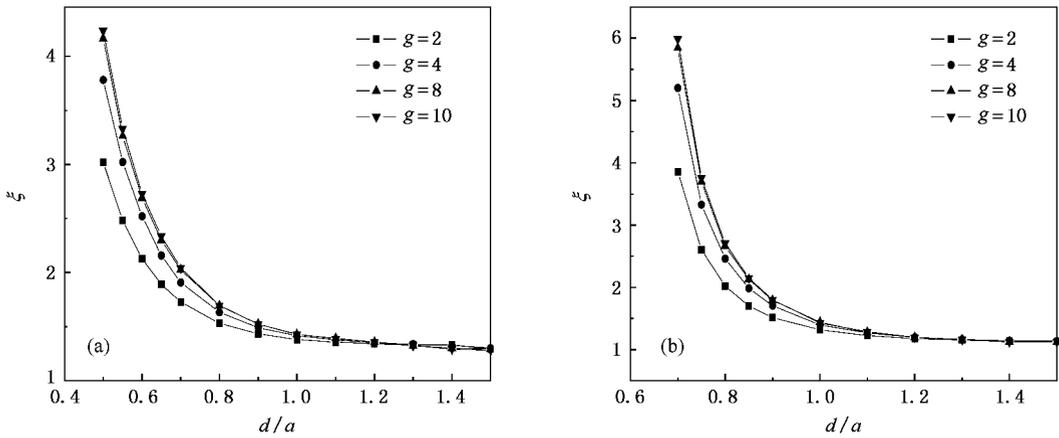


图 3 Y型多层膜内耦合因子  $\xi$  与  $d/a$  及  $g$  的关系 ( $a = 1.5D, \theta = 0^\circ, \frac{l}{a} = 0.60$ ) (a) PDA (b) EDA

表 1 半花菁 Y型多层膜 H聚集体的吸收峰

$\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	
	理论值	实验值 <sup>[25]</sup>
440	412 (PDA) 408 (EDA)	418

法线方向 ( $Z$  轴), 倾角  $\theta$  是影响聚集类型的最重要因素. 理想情况下, 分子偶极矩在  $xoy$  平面上的投影取向分为 NN 和 NNN 两种. 在 NN 和 NNN 取向, 我们分别计算了 Y 型双层膜中耦合因子  $\xi$  与  $\theta, d, g$  的关系. 结果见图 4 和图 5.

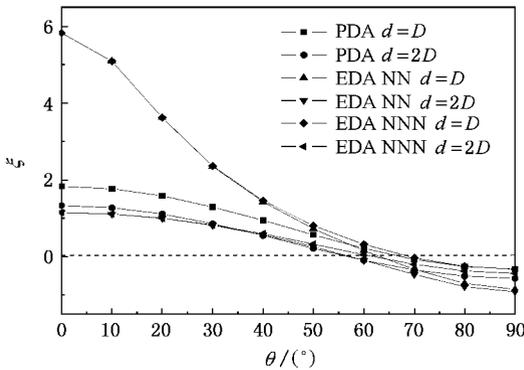


图 4 Y型双层膜内耦合因子  $\xi$  与  $\theta$  的关系 ( $a = 1.5D, \frac{l}{a} = 0.60$ )

由图 4 可知, 倾角  $\theta$  由  $0^\circ$  到  $90^\circ$  增大时, Y 型双层膜内耦合因子  $\xi$  (或者称相互作用能) 不断减小, 由正值变为负值. 表明体系由 H 聚集体变为 J 聚集体. 表现为光谱红移, 实验上也观察到了这种现象<sup>[25, 27]</sup>. 根据文献 25 的实验结果, 当单体的吸收峰  $\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}}$  为 530—540 nm 时, 会产生红移, 吸收峰移至 590 nm 处, 可以估算出其倾斜角  $\theta$  约为  $80^\circ$  左右. Y 型膜

耦合因子随倾角变化时聚集体状态发生变化的现象和 Z 型膜的情况较为类似<sup>[12]</sup>. 单体 ( $\xi = 0$ ) 对应的取向角我们称为临界角  $\theta_A$ , 对于双层膜 ( $g = 2$ ), 由图 4 知:  $\theta_A = 67.24^\circ$  (PDA,  $d = D$ ),  $56.23^\circ$  (PDA,  $d = 2D$ ),  $63^\circ$  (NN,  $d = D$ ),  $57.16^\circ$  (NN,  $d = 2D$ ),  $69^\circ$  (NNN,  $d = D$ ),  $61.55^\circ$  (NNN,  $d = 2D$ ). 显然, 临界角随层间距  $d$  的减小而增大, 并且在 EDA 模型下, NN 取向的临界角比 NNN 取向的临界角小. 双层 Y 型膜内分子的聚集类型是层与层之间的相互作用与同一层内分子间相互作用二者竞争的结果, 且二者作用的效果恰恰相反. 当  $\theta = 90^\circ$  时, 同层内分子成水平状的头对头的聚集形式是 J 聚集体<sup>[25]</sup>, 而当  $\theta = 90^\circ$  时层间分子呈肩并肩的聚集形式为 H 聚集体, 但从二者综合作用的外在表现来看整体上 Y 型双层膜的相互作用能是负的, 也就是说此时层内分子相互作用大于层间分子的相互作用, 这与实验结果相符<sup>[25, 27]</sup>.

图 5 给出了 Y 型多层膜内耦合因子  $\xi$  与  $d/a, \theta, g$  的关系. 由图 5 可知, Y 型多层膜的耦合因子随层间距  $d$  减小和倾角  $\theta$  的减小以及层数  $g$  的增加而增大. 所以同时减小层间距和倾角, 聚集体的类型有利于向 H 聚集体转变. 在 PDA 模式下, 相同倾斜角  $\theta$  所对应的  $\xi$  随  $d/a$  的变化范围比在 EDA 下的范围大. 所以在 PDA 模式下  $\xi$  对层间距  $d$  更为敏感. 图 5 (a)–(f) 中的深色区域对应的是 J 聚集体的存在范围, 浅色区域对应的是 H 聚集体的存在范围, 可见在 Y 型多层膜中 H 聚集体存在的范围比 J 聚集体的大. 在 EDA 下, J 聚集体存在的范围比在 PDA 下广, 并且随层数  $g$  的增大 J 聚集体的存在范围减小,

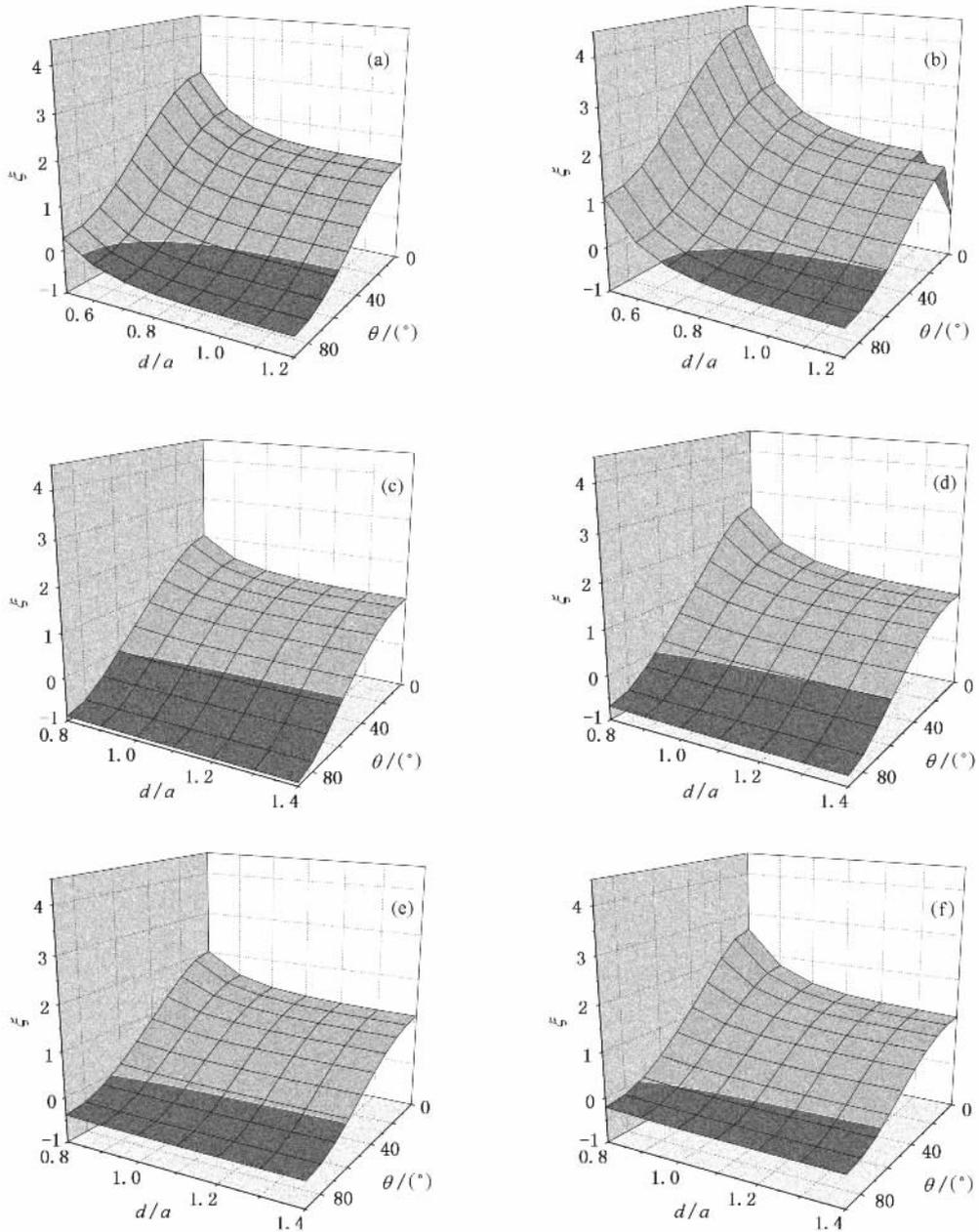


图 5 Y 型多层膜内耦合因子  $\xi$  与  $d/a$ 、 $\theta$ 、 $g$  的关系 ( $a = 1.5D$ ,  $r/a = 0.60$ ) (a) PDA,  $g = 2$ ; (b) PDA,  $g = 6$  (c) EDA, NN,  $g = 2$ ; (d) EDA, NN,  $g = 6$  (e) EDA, NNN,  $g = 2$ ; (f) EDA, NNN,  $g = 6$

这在 PDA 情况下和 EDA 情况下都可以观察到。

图 5 中两区域的交界线即是  $\xi = 0$  的等值曲线。可以清楚地看到在  $\xi = 0$  时对应的倾角  $\theta$  (即临界角  $\theta_A$ ) 的变化情况,  $\theta_A$  随层间距  $d$  的减小和层数  $g$  的增大而变大, 这说明层间相互作用有利于增大临界角  $\theta_A$  值, 即 H 聚集体存在的角度范围增大, 这与在 Z 型膜中观察到的情形较为类似<sup>[12]</sup>, 即临界角  $\theta_A$  的变化范围在 PDA 情况下比在 EDA 情况下大。

我们注意到在层间距  $d$  较小时, Y 型膜和 Z 型

膜的耦合因子的变化方向和趋势是相反的, 这是因为 Y 型膜内的偶极子方向是错层相反的, 而 Z 型膜的偶极子各层之间是一致的。当层间距  $d$  较大时, Y 型膜和 Z 型膜的耦合因子都收敛在一个确定值, 这是因为在层间距  $d$  较大时不论是 Y 型膜还是 Z 型膜内层间偶极相互作用都很小, 当  $d$  大到一定范围甚至可以忽略, 所以在层间距  $d$  较大时, Y 型膜和 Z 型膜在构型上的差异对耦合因子  $\xi$  的影响就不很明显。在聚集体类型的变化方面, Y 型膜中只有分子

取向倾角  $\theta$  的变化才可能改变聚集体的类型,这也是 Y 型膜性质较稳定的一个原因,而在 Z 型膜中,层间距  $d$  和偶极子的角度  $\theta$  的变化都可能引起聚集体类型的变化.

## 5. 结 论

对于 Y 型 LB 多层膜,利用经典偶极相互作用模型讨论了膜中分子的聚集体的形态,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 Y 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:Y 型膜内分子的聚集类型是层与层之间的相互作用与同一层内分子间相互作用二者竞争的结果,且二者作用的效果恰恰相反,

同层内分子间距、取向倾角增大和层间距的增大都会造成耦合因子减小,即体系的相互作用能逐渐减小.这也充分说明了 LB 膜的微观结构决定宏观性质. $\theta_A$  随层间距  $d$  的减小和层数  $g$  的增大而变大,这说明层间相互作用有利于增大临界角  $\theta_A$  值,这使 J 聚集体存在的角度范围减小.EDA 下分子取向从 NN 到 NNN 变化时, LB 膜的  $\xi$  和  $\theta_A$  都将变大.在 NN 取向下分子 H 聚集体存在范围比在 NNN 下的小.在聚集体类型的变化方面, Y 型膜中只有偶极子角度的变化才能引起聚集体类型的变化,而在 Z 型膜中,层间距  $d$  和偶极子的倾角  $\theta$  的变化都能引起聚集体类型的变化.理论计算结果和实验值符合较好,说明偶极相互作用模型能够很好地描述 Y 型 LB 膜聚集行为.

- [ 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 ] Wang W J, Xu J H, Lu X Z, Wang G M, Wang W C 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1179 ( in Chinese ) [ 王文军、徐建华、陆兴泽、王恭明、王文澄 1999 物理学报 **48** 1179 ]
- [ 4 ] Pu X Y, Liu Q J, Zhang Z M, Lin L Z 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 60 ( in Chinese ) [ 普小云、柳清菊、张中明、林理忠 1998 物理学报 **47** 60 ]
- [ 5 ] Jensen L, Åstrand P O, Osted A, Kongsted J, Mikkelsen K V 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 4001
- [ 6 ] Panhuis M, Munn R W 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6763
- [ 7 ] Taylor D M, Bayes G F 1994 *Phys. Rev. E* **49** 1439
- [ 8 ] Hirano Y, Miura Y F, Sugi M, Ishii T 2002 *Colloids Surf. A* **198** 37
- [ 9 ] Wang W J, Xu J H, Lu X Z, Han K, Wang G M, Wang W C, Cai Z G, Yang P Q, Zhou J Y 1999 *Acta Phys. Chim. Sin.* **15** 471 ( in Chinese ) [ 王文军、徐建华、陆兴泽、韩奎、王恭明、王文澄、蔡志岗、杨佩青、周建英 1999 物理化学学报 **15** 471 ]
- [ 10 ] Xie Z W, Liu W M 2004 *Phys. Rev. A* **70** 045602
- [ 11 ] Xie Z W, Cao Z X, Kats E I, Liu W M 2005 *Phys. Rev. A* **71** 025601
- [ 12 ] Han K, Li H P, Wu Y X, Shen X P, Huang Z M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5778 ( in Chinese ) [ 韩奎、李海鹏、吴玉喜、沈晓鹏、黄志敏 2005 物理学报 **54** 5778 ]
- [ 13 ] Stephen J F 1972 *J. Colloid Interface Sci.* **38** 557
- [ 14 ] Honig E P 1973 *J. Colloid Interface Sci.* **43** 66
- [ 15 ] Honig E P, Hengst J H, Engelsen D 1973 *J. Colloid Interface Sci.* **45** 92
- [ 16 ] Bourdieu L, Silberzan P, Chatenay D 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2029
- [ 17 ] Meyer E, Howald L, Overney R M, Heinzlmann H, Franmer J, Guntherodt H J, Wagner T, Schier H, Roth S 1991 *Nature* **349** 398
- [ 18 ] Shang S X 1993 *Modern Physical Experiment Technology* ( Beijing: Higher Education Press ) p59 ( in Chinese ) [ 尚世铉 1993 近代物理实验技术 ( 北京:高等教育出版社 ) 第 59 页 ]
- [ 19 ] Hayden L M 1998 *Phys. Rev. B* **38** 3718
- [ 20 ] Lehmann U 1988 *Thin Solid Films* **160** 257
- [ 21 ] Fukuda K, Nakahara H 1984 *J. Colloid Interface Sci.* **98** 555
- [ 22 ] Shimomura M, Kunitake H, Bunsenges B 1983 *Phys. Chem.* **87** 1134
- [ 23 ] Mooney W F, Brown P E, Russel J C, Costa S B, Pederson L G, Whitten D G 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 5659
- [ 24 ] Ricceri R, Abbotto A, Facchetti A, Grando D, Pagani G A, Gabrielli G 1997 *Langmuir* **13** 5787
- [ 25 ] Yoshiaki H, Yoshikazu T, Norimichi K, Yukihiko O 2006 *Vib. Spectrosc.* **10** 1016
- [ 26 ] Gallos L K, Stathatos E, Lianos P, Argyrakos P 2002 *Chem. Phys.* **275** 253
- [ 27 ] Riccardo R, Gabriella G 1999 *Thin Solid Films* **353** 214

# The dipole interaction model of the molecular aggregation in Y-type Langmuir-Blodgett film \*

Bai Lei Han Kui<sup>†</sup> Tang Gang Li Hai-Peng Wang Hong-Tao

Huang Zhi-Min Zhang Zhao-Hui

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

( Received 19 January 2007 ; revised manuscript received 6 March 2007 )

## Abstract

Based on the classical electrostatic theory , the model of dipole-dipole interaction of rod-like amphiphilic molecules in Y-type Langmuir-Blodgett ( LB ) film is presented in the paper. The relations between the structure and spectral absorption peak of LB films were obtained by using this model. For Y-type films , the relationship of molecular aggregation state and the structure parameters , i. e. molecular separation distance  $a$  , separation  $d$  between two adjacent layers , molecular tilt angle  $\theta$  , and layer number  $g$  , were studied using our model. Then we compared the similarities and differences of aggregation behavior between Y-type and Z-type films. The theoretical results agree well with experimental data.

**Keywords** : Y-type Langmuir-Blodgett films , aggregate , dipole-dipole interaction , absorption spectroscopy

**PACC** : 6817 , 8715 , 7855 , 7840

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10674177 ) and the Science Foundation of China University of Mining and Technology ( Grant No. 0K061064 ).

<sup>†</sup> E-mail : han6409@263.net