

## 两亲性卟啉-紫精化合物 LB 膜的结构及光电性质研究

张爱东 吴萱阶\* 陈彰评 姜中兴

(武汉大学化学系 武汉 430072)

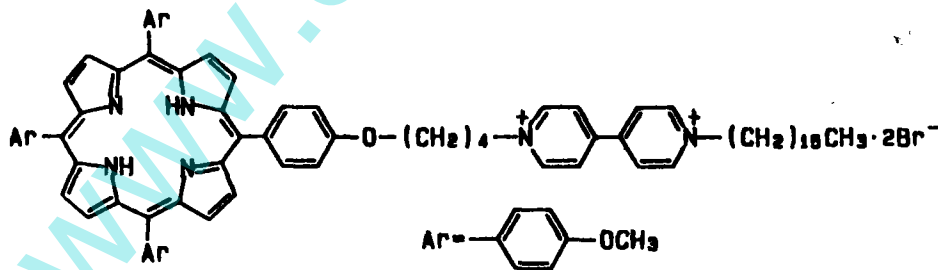
曹连欣 王群林

(武汉大学分析测试中心 武汉 430072)

**摘要** 本文制备了两亲性卟啉-紫精化合物的 LB 膜材料, 用  $\pi$ -A 等温曲线、吸收光谱、小角和低角 X 射线衍射以及扫描隧道电镜 (STM) 等方法研究了 LB 膜的结构. 结果表明, LB 膜内分子排列是二维有序的超晶格结构, 卟啉环在基片上的排列呈“站立”状态. 单个分子占有面积为  $1.15\text{nm}^2$ , 单层高度为  $2.35\text{nm}$ , 相邻列间的距离为  $1.07\text{nm}$ . 这种规则有序的两亲性卟啉-紫精化合物呈现出良好的光量子收率和光电响应特性.

**关键词** 卟啉-紫精, LB 膜, 吸收光谱, X 射线衍射, STM

利用 LB 膜研究有机功能分子有序结构及性质已成为一种重要方法<sup>[1]</sup>. 具有优良光电特性的卟啉分子用 LB 膜技术制备成排列有序的超薄膜, 进一步研究其结构和光电特性, 可望在分子记录材料、光伏材料、光电半导体和分子光电二极管等方面获得实际应用<sup>[2~4]</sup>. 以卟啉作为光电子给体 (Donor), 紫精作为光电子受体 (Acceptor), 在溶液中的光电子转移机理研究已有较多的文献报道<sup>[5]</sup>. 但尚未见到卟啉-紫精化合物 LB 膜的结构和光电性质的研究文献. 为此我们设计和合成了一个新型的具有分子内光电子转移性质的两亲性卟啉-紫精化合物 1.



1

用 LB 膜技术将化合物 1 在不同的基片上拉膜, 可得到 LB 膜材料, 用  $\pi$ -A 等温曲线、吸收光谱、小角和低角 X 射线衍射以及扫描隧道电镜 (STM) 等方法对 LB 膜的结构进行了较系统的研究, 并测量其光量子收率和光电开关特性, 这对有机分子电子器件的探索是很有意义的.

1994-03-15收到, 修改稿于1994-05-31收到, 本文为国家自然科学基金和湖北省自然科学基金资助课题.

## 1 实验

### 1.1 LB膜的制备

1.1.1 基片的处理 对玻璃基片(3×1×0.2cm)进行亲水处理:先将玻璃基片在饱和氢氧化钾的甲醇溶液中浸泡30min,用蒸馏水清洗,再于氯仿-甲醇(v/v=1:1)溶液中浸泡30min,然后用二次蒸馏水洗涤,干燥备用.石墨片为原子水平平整,属疏水性基片.

1.1.2 LB膜的制备 LB膜在法国ATEMETA Model LB-105仪上制备.将1溶于氯仿-甲醇(v/v=5:1)溶液中,溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-4}$ mol/L,亚相为2mmol/L高氯酸钠去离子水溶液,取2000 $\mu$ L 1的溶液,在亚相上展开,在表面压力为30mN/m时用垂直拉膜方式在基片上得到单层和多层LB膜.

### 1.2 吸收光谱

在Shimadzu UV-265仪上进行测定.扫描范围350~700nm,快速扫描方式,狭缝宽度1nm,将有不同层数LB膜的玻璃基片依次插入吸收池内测量其吸收光谱.

### 1.3 小角和低角X射线衍射

在Dmax-rA型X射线衍射仪上对LB膜分别进行小角和低角X射线衍射.实验条件是 $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1)=0.15405\text{nm}$ ,狭缝宽度分别为DS,SS:0.05mm;RS,RSm:0.15mm,管电压50kV,管电流80mA,扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$ ,时间常数5s,走纸速度10mm/min.

### 1.4 扫描隧道电镜(STM)

测试仪器为STM-9000型,探头针尖为0.22mm的钨丝,隧道电流为+0.80nA,偏压 $V_b$ 为-120mV.在恒定隧道电流模式下测量单分子层石墨基片.用照相机得到单分子层在石墨基片上的分子排列图象.

### 1.5 光电性质测量

将化合物1拉在透明导电玻璃上的LB膜材料制备成夹心光电池:导电玻璃/LB膜/Hg探针,在自制的光电测量系统上测量其光电性质,有关光电性质的测试条件将另文报道<sup>[6]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\pi$ -A等温曲线和吸收光谱

从化合物1的 $\pi$ -A等温曲线(图1)可以看出,化合物1的单分子层膜崩溃压较高(54mN/m),在30mN/m的膜压下,膜内单分子占有面积为 $1.15\text{nm}^2$ .根据理论计算四苯基卟啉(TPP)分子“平躺”时的分子面积是 $1.60\text{nm}^2$ ,而“站立”时分子面积为 $0.70\text{nm}^2$ <sup>[7]</sup>,含长链烷基的紫精分子面积为 $0.40\text{nm}^2$ <sup>[8]</sup>.在单分子膜中亲水性紫精环“平躺”

在水面上,与紫精环相连的疏水性的卟啉环和 $\text{C}_{16}$ 烷基链相对于水面呈“站立”状态.这样卟啉部分“站立”时和长链烷基紫精部分的面积之和约为 $1.10\text{nm}^2$ ,和实验值 $1.15\text{nm}^2$ 相符.

从表1可以看出,化合物1LB膜的吸收光谱和溶液中的相比,其B带吸收峰发生裂

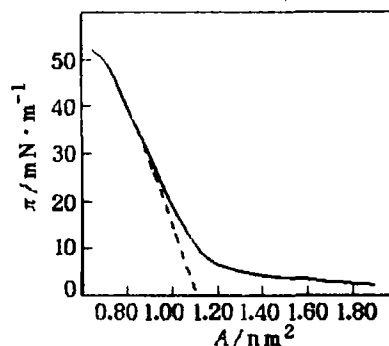


图1 化合物1单分子膜 $\pi$ -A等温曲线  
亚相 2mmol/L  $\text{NaClO}_4$

分, 较强吸收峰红移 14nm, 而 Q 带四个吸收峰红移值为 2~6nm, 半峰宽  $\Delta V_{1/2}$  也有增加. 说明 LB 膜内分子间作用力比在溶液中强, 这与 Schick 报道的结果相符<sup>[9]</sup>.

### 2.2 小角和低角 X 射线衍射

由小角 X 射线衍射图 2a 可知 LB 膜内分子中心间距离为 1.07nm. 而低角 X 射线衍射由于 LB 膜的超晶格结构存在不同层数的衍射面, 在谱图上表现出一系列的衍射峰 (图 2b). 根据理论计算,  $C_{16}$  链长约为 2.2nm; 四苯基卟啉“站立”高度是 1.6nm<sup>[10]</sup>. 对于化合物 1, 中位  $C_4$  烷氧基的高度约为 0.7nm, 与卟啉环“站立”高度相加, 其高度约为 2.3nm; 考虑到化合物 1 的紫精环平面部分使卟啉环及  $C_{16}$  链高度的增加, 化合物 1 的单分子层高度应在 2.4nm 左右. 由这些计算数据可推知图 2b 中 9.80nm 衍射峰对应的是四层膜厚, 4.65nm 衍射峰对应的是双层膜厚. 对应单层膜厚, 从衍射峰看有两个厚度, 一个是 2.45nm, 另一个是 2.38nm, 这是由于单分子层中存在卟啉环及  $C_{16}$  链两种不同高度所致.

表 1 化合物 1 的吸收光谱

	B 带	Q 带			
溶液	416	518	548	590	646
LB 膜 (21 层)	416, 430	520	550	596	650

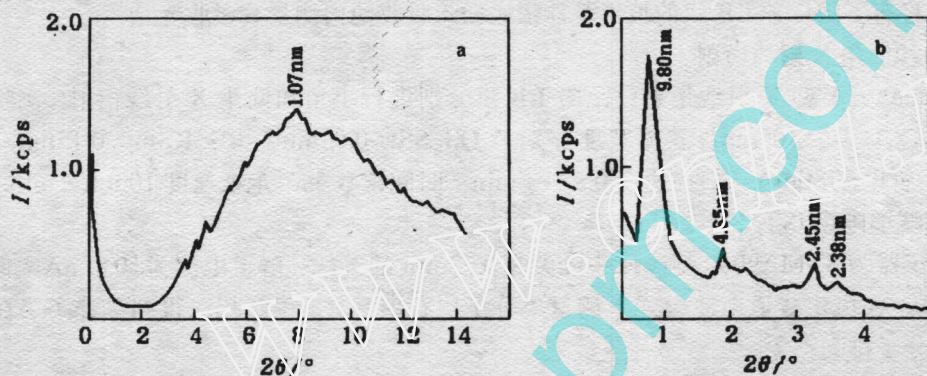


图 2 化合物 1 LB 膜的 X 射线衍射图

(a) 小角, 玻璃基片, 31 层; (b) 低角, 硅基片, 21 层

### 2.3 扫描隧道电镜 (STM) 分析

扫描隧道电镜方法研究有机超薄膜有两个优点: 图像分辨率高, 横向分辨率为 0.3nm, 纵向分辨率为 0.02nm; 电子束能量一般低于 3eV, 可以避免对有机分子材料的损坏<sup>[10]</sup>. 图 3 为化合物 1 单分子膜的 STM 图, 在 7.5nm 的长度范围内有黑白相间“站立”的分子七列, 由此可计算出分子相邻列间距为 1.07nm. 用恒定隧道电流模式得到分子的平均高度为 2.35nm. 这与用 X 射线衍射方法在硅基片上得到的化合物 1 单分子层高度 2.45nm (或 2.38nm) 以及在玻璃基片上得到的膜内分子间距离 1.07nm 的两个实验数据基本一致.

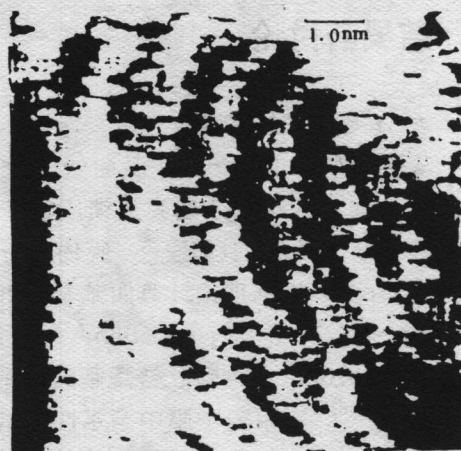


图 3 化合物 1 单分子层 STM 图

扫描范围  $7.5 \times 7.5$  nm

### 2.4 光电性质测试分析

夹心光电池: 导电玻璃 / LB 膜 / Hg 探针的  
开路光电压  $V_{oc}$  和短路光电流  $I_{sc}$  如图 4 所示, 光电开关特性曲线如图 5 所示.

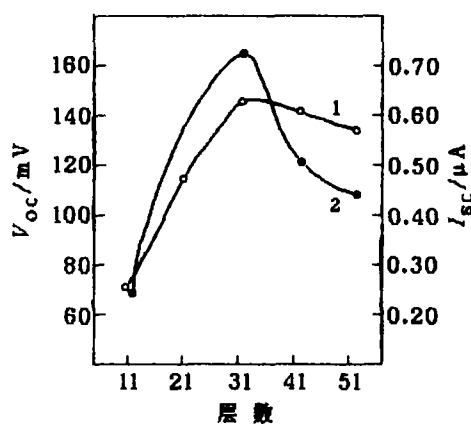


图4 不同层数LB膜的光电压和光电流  
1— $V_{oc}$ ; 2— $I_{sc}$

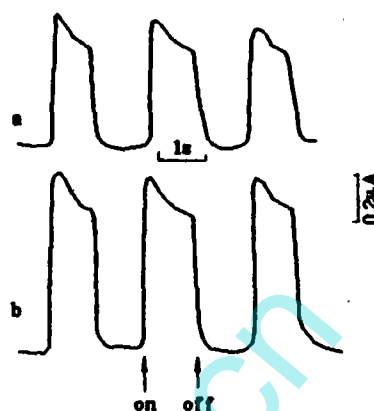


图5 不同层数LB膜的光电开关特性曲线  
(a) 21层; (b) 31层

从图4可以看出随着LB膜层数增加, 开路光电压 $V_{oc}$ 和短路光电流 $I_{sc}$ 都有增加, 当LB膜达到一定厚度后, 光电压和光电流又开始减少, 这与Y.L.Hua在研究肽菁LB膜光电性质时所得到的结论类似<sup>[11]</sup>. 化合物1 LB膜层数为31层时光电流和光电压均达到最大值, 此时光量子产率为 $3.17 \times 10^{-6}$ . 根据有机半导体内电荷移动遵循空间限制电荷机理<sup>[12]</sup>, 当有机化合物固体(这里指LB膜)很薄时, 电荷移动的势垒较低, 而随着厚度的增加, 导致势垒的增高, 从而使化合物1的LB膜因光量子收率的高低而存在一个最佳厚度. 根据化合物1单分子层高度2.35nm(从STM得出)可以计算出最高光量子产率的最佳LB膜厚度约为73nm. 从图5可以看出21层和31层LB膜的光电响应时间和弛豫时间分别为0.2和0.3s, 响应寿命也相同. 这说明LB膜的厚度对光电性质的影响主要表现在光量子产率的高低上, 而对光电开关特性曲线无明显影响.

### 3 结论

两亲性卟啉-紫精化合物1用LB膜技术在玻璃基片和石墨基片上成功地制备成单层和多层的LB膜材料, 用 $\pi$ -A等温曲线、吸收光谱、X射线衍射和扫描隧道电镜等方法对LB膜的结构进行了研究. 结果表明, 卟啉-紫精化合物在LB膜中分子之间的作用力比溶液中的要强; 卟啉-紫精分子在LB膜中的排列是二维有序的超晶格结构. 光电性质测量结果表明, 化合物1 LB膜制备成夹心光电池后, 具有较好的光电转换效率和光电开关特性.

## 参考文献

- 1 R.H. Tredgold, *Rep. Prog. Phys.*, **1987**, *50*, 1609.
- 2 M. Fujihira, K. Nishiyama, H. Yoneyama, *Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, *11*, 2119.
- 3 Y. Nichikata, A. Morikawa, M. Kakimoto, I. Imai, Y. Hirata, K. Nishiyama, M. Fujihira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1772.
- 4 M. Fujihira, K. Nishiyama, H. Yoneyama, *Thin Solid Films*, **1985**, *132*, 77.
- 5 J.D. Batteas, A. Harriman, Y. Kanda, N. Mataga, A.K. Nowak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 116.
- 6 张爱东, 陈影评, 吴董阶, 武汉大学学报(自然科学版), **1994**, *3*, 73.
- 7 W.R. Rcheidt, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 339.
- 8 C.W. Lee, A.T. Bard, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *170*, 57.
- 9 G.A. Schick, I.C. Schreiman, R.W. Wagner, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1344.
- 10 R.H. Tredgold, A.J. Vickers, A. Hoorfur, P. Hodge, E. Khoshdel, *J. Phys. D*, **1985**, *18*, 1139.
- 11 Y.L. Hua, M.C. Petty, G.G. Roberist, M.M. Ahmad, M. Hanach, M. Rein, *Thin Solid Films*, **1987**, *149*, 163.
- 12 A.D. Adler, *J. Polym. Sci. Part C*, **1970**, *29*, 73.

## Structure and Photoelectric Properties of LB Films for Amphiphilic Porphyrine-Viologen

ZHANG Ai-Dong    WU Xuan-Jie\*    CHEN Zhang-Ping    JIANG Zhong-Xing

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

CAO Lian-Xin    WANG Qun-Lin

(The Center of Analysis and Testing, Wuhan University, Wuhan, 430072)

**Abstract** The LB films of a novel Amphiphilic porphyrine-viologen compound were deposited on various slids (glass, silicon, graphite) and their structures were studied by  $\pi$ -A isotherm analysis, UV-absorption spectra, little and low angle X-ray diffraction and STM. The results showed that the LB films are oriented in superlattice structure. The molecular area, monolayer high are  $1.15\text{nm}^2$ ,  $2.35\text{nm}$  respectively, the distance between adjacent rows is  $1.07\text{nm}$ . The well oriented LB films showed higher light quantum photon yields and good photoelectric on-off characteristy.