

# 菁染料聚集态结构的 STM 观察

江河 任新民

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

白春礼

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**关键词** 扫描隧道显微镜、染料聚集态、菁染料

光谱增感染料在溶液中和在各种基底上, 分子平面以直立或侧立的方式紧密有序的排列形成各种聚集态。一种特定的染料在不同条件下可以形成各种不同的聚集态或几种聚集态同时并存, 导致吸收光谱偏离溶液中分子吸收光谱  $\pm 100\text{nm}$ 。吸附在卤化银晶体表面上的染料分子, 其聚集态的不同影响卤化银的感光性能, 因而染料聚集态的结构一直受到感光科学界的重视。过去人们已从实验上<sup>[1-3]</sup>和理论上<sup>[3,4]</sup>对它进行了广泛的研究, 认为所有聚集态的基本结构都相同, 所不同的是对于 J-聚集态, 吸收光谱向红移, 滑移角  $\alpha$  较小; 对于 H-聚集态, 吸收光谱向蓝移, 滑移角  $\alpha$  接近于  $90^\circ$ 。但是, 这些结论都带有很大程度的推测性。据我们所知, 至今还没有直接实验观测的结果。

扫描隧道显微镜(简称 STM) 是 80 年代发展起来的一种新的显微镜技术, 许多事实<sup>[5-7]</sup>已经表明它具有直接观察原子或分子的能力。我们用中国科学院化学研究所研制的 CSTM-9000 对菁染料聚集态的结构进行了观察, 获得了清晰的分子级分辨的 STM 图像, 首次直接精确地确定了聚集态的滑移角。

实验样品是华东化工学院提供的一对硫碳菁染料, 图 1 是对应的分子结构示意图。分别将 (I) 号样品的稀乙醇溶液和 (II) 号样品的稀甲醇溶液滴在新鲜剥离的裂解石墨表面, 待溶剂挥发后, 在自然条件下进行 STM 观察。

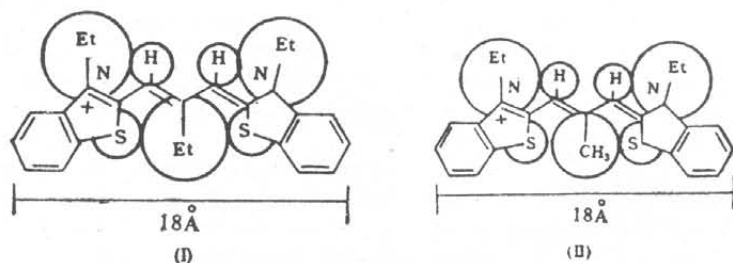


图 1 硫碳菁染料的分子结构示意图

分子长度是按标准键长、键角计算的

图 2 和图 3 分别是 (I) 号样品和 (II) 号样品的 STM 图像。在 STM 图像中, 白条表示染

本文 1991 年 2 月 7 日收到, 1992 年 1 月 4 日收到修改稿。



图2 (I)号菁染料在裂解石墨表面上形成的聚集态的 STM 像

扫描范围为  $30 \text{ \AA} \times 57 \text{ \AA}$ , 加在针尖上的偏压  $V_b = -16 \text{ mV}$ , 参考电流  $I_t = 0.72 \text{ nA}$

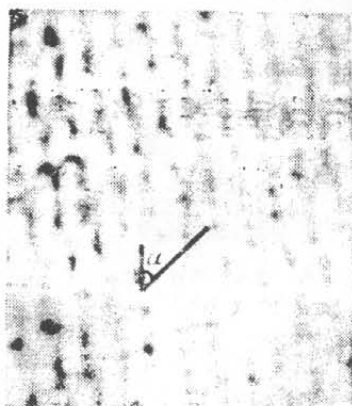


图3 (II)号染料在裂解石墨表面上形成的聚集态的 STM 像

扫描范围为  $53 \text{ \AA} \times 86 \text{ \AA}$ , 加在针尖上的偏压  $V_b = -15 \text{ mV}$ , 参考电流  $I_t = 0.66 \text{ nA}$

料分子,其长度与根据标准键长和键角的计算结果相一致(约  $18 \text{ \AA}$ )。宽度与苯环厚度差不多(约  $2.5 \text{ \AA}$ )。由此可以推知这些规则排列的分子是染料分子在石墨表面上形成的聚集态,(I)号样品形成的聚集态滑移角  $\alpha = 30^\circ$ , (II)号样品形成的聚集态滑移角  $\alpha = 50^\circ$ 。这说明中心位置上取代基的大小影响聚集态的结构。这与光谱研究<sup>[1]</sup>和 X 射线研究<sup>[2]</sup>所得的推论是一致的。

致谢: 本工作得到了中国科学院化学研究所 STM 室戴长春、黄桂珍、孙红、李人力在仪器和软件方面的帮助,华东化工学院朱正华教授为我们提供了染料,在此谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Steiger, R. et al., *J. Photogr. Sci.*, **21**(1973), 107.
- [2] Smith, L., *Photogr. Sci. and Eng.*, **18**(1974), 309.
- [3] Emerson, E. S. et al., *J. Phys. Chem.*, **71**(1967), 2396.
- [4] Mcrae, E. G. and Kasha, M., *Physical Processes in Radiation Biology*, Academic Press, Inc., New York, 1964, 23—42.
- [5] Weimer, M. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988), 2: 336.
- [6] 阮理科、横桂珍、白春礼等,科学通报, **35**(1990), 42: 1649.
- [7] 白春礼、叶坚、龚立三等,科学通报, **35**(1990), 23: 1841