

[综合评述]

多功能 D-P-A 染料体系 LB 膜的研究进展

李富友 黄岩谊 黄春辉

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室,
北京大学-香港大学稀土材料及生物无机化学联合实验室, 北京 100871)

摘要 D-P-A 染料体系容易沿着 P-共轭链发生分子内电子转移, 使其具有优良的二阶非线性光学性质和光电转换性质; 同时对它进行恰当的分子修饰能使其具有导电性和离子选择性. 本文对 D-P-A 染料体系 LB 膜的发展现状及其应用领域进行了综述, 重点介绍了其在二阶非线性光学和光电转换等领域的应用研究.

关键词 多功能; D-P-A 染料; LB 膜

中图分类号 O6449.4 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2001)09-1555-06

典型的硅基材电子器件的极限尺寸是 10^3 nm, 这一尺寸已不能满足飞速发展的电子技术的需要. 开发高速度、小尺寸的具有光学、电学、磁学等性质的分子基材料是近年来各国科学家的研究热点^[1~3].

有机材料(包括配合物材料, 下同)具有分子结构的多变性, 易于合理的剪裁, 因而有机材料在多个方面具有潜在的应用价值, 已成为分子基材料研究的主流. 相对于电子给体(D)-R-烷基-电子受体(A)体系而言, 具有 D-P-A 结构的染料体系更容易发生分子内的电子转移, 这使得它可成为优良的二阶非线性光学材料和光电转换材料. 其中, D-P-A 体系最典型的分子是半菁染料(图 1), 有关其二阶非线性光学性质^[4]和光电转换性质^[5]已有报道.

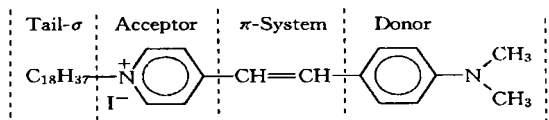


Fig. 1 The typical D-P-A system molecule

材料要实用化必须制成器件, 而 LB 膜技术^[6,7]是一种有效的成膜手段(尤其在模型体系的研究中), 因此制备多功能的 LB 膜具有重要的意义.

LB 膜^[6,7]技术的最重要特点是在分子水平上将分子有序地排列, 正是这一优点使得人们原本在宏观和无序条件下无法观察到的现象和结果得以实现, 这也正是它被广泛地用于许多研究领域的原由.

1 D-P-A 染料 LB 膜的二阶非线性光学性质

光在介质中传播时, 介质产生的极化与光波的电矢量间的关系, 除与电矢量一次方成正比的项(线性项)外, 还有与二次方、三次方成正比的项, 这些为非线性项. 二阶非线性光学性质指的是入射光穿过物质时, 透射光的频率被增加 1 倍的性质. 具有二阶非线性光学性质的材料是二阶非线性光学材料. 有机分子具有多变、可裁剪和倍频系数大等优点, 加之其种类繁多、化学组成和电子结构多变, 易满足“电荷转移理论”及“分子工程”原理对非线性光学材料的要求, 因此近年来受到广泛重视.

二阶非线性光学材料要求材料具有非中心对称结构. 尽管已经知道许多化合物具有极高的分子超极化率(B), 但由于在形成晶体时, 往往因分子在晶体中的排列存在对称中心, 从而导致宏观二阶极化率($V^{(2)}$)为零. 要使非线性光学信号叠加, 必须保证二阶非线性光学材料分子采取非中心对称结构的排

收稿日期: 2000-09-18.

基金项目: 国家重点基础研究专项经费(批准号: G1998061308)、国家自然科学基金(批准号: 20023005, 59872001)和国家教育部高等学校博士点专项经费(批准号: 99000132)资助.

联系人简介: 黄春辉(1933 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事光电功能分子基材料化学研究. E-mail: hch@chem.pku.edu.cn

列. 而 LB 膜具有能使分子整齐有序排列的特点. 根据沉积方式的不同, LB 膜可分为疏水基片头尾相接的 X 型和亲水基片头对头尾对尾相接的 Y 型或亲水基片头尾相接的 Z 型三种形式, 利用 X 和 Z 型沉积方式, 或利用 A 层为带发色基团的分子, B 层为不带发色团的分子的 Y 型沉积方式, 还有用 A 层为偶极指向疏水链的分子, B 层则为偶极远离疏水链的分子的 Y 型沉积, 都可以形成非中心对称结构的排列, 从而控制有机分子的排列取向. 而单层 LB 膜必定是非中心对称排列取向, 避免了分子在结晶过程中的中心对称问题而造成宏观二阶非线性响应抵消的缺点, 从而具有二次谐波产生活性^[8~12]. 所以 LB 膜技术是一种合成高性能二阶非线性光学材料的良好手段.

D-P-A 染料体系是目前最典型的二阶非线性光学材料, 其优点还具有:

(1) 较易流动的疏松 P 电子易与光波作用.

(2) P-共轭体系两端分别引入强给电子基团(D)和强的吸电子基团(A)使其具有低分子内电荷转移激发态能, 使分子具有高度的可极化性和不对称的电荷分布, 因而有利于增大二阶非线性系数.

(3) 共轭链长度、端基推拉电子能力、取代基的位置和抗衡阴离子的体积大小均对二阶非线性光学响应有较大的影响, 可以通过改变分子的结构来优化 B 值. 这方面的工作已有综述报道^[13~15].

此外, LB 膜技术还可以使中心对称分子表现出二阶非线性光学响应. 从理论上讲, 具有中心对称的 Squaraine 类衍生物(图 2), 其分子是没有二阶非线性响应的, 但 Ashwell 小组^[16~18]发现, 将这类染料制成 LB 膜时却观察到了很大的二阶非线性响应(250 pmV^{-1}), 他们认为产生如此大的二阶非线性响应既不能归结为分子本身的性质, 也不能归结为单层膜与界面的相互作用, 而是由于在 LB 膜中染料分子以不对称的 T 型方式聚集, 如图 2(B)所示, 即一个分子的电子给体和另一个分子的电子受体发生分子间的电荷转移, 导致这一不寻常的结果.

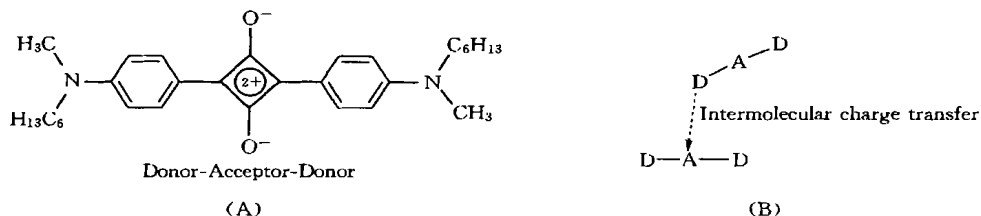
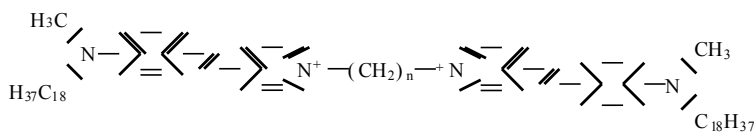


Fig. 2 The centro-symmetric dye molecule(A) and T-type aggregate(B)

我们发现, 中心对称的染料在 LB 膜上可以产生二阶非线性的另一种新的方式: 即利用 LB 膜技术将染料分子的中心对称结构破坏, 从而产生二阶非线性响应^[19~21]. 1997 年, 我们用不同长度的烷基将两个半菁发色团连接成具有中心对称结构的双发色团染料(图 3)^[21]:



Second-order nonlinearity photoelectric conversion quantum yield

	(pmV^{-1})	(%)
$n=3$	147.5	0.63
$n=5$	207.0	0.47
$n=12$	172.1	0.31

Fig. 3 The centro-symmetric dichromophore dye

其 LB 膜产生了很强的二阶非线性响应, 这是由于 LB 膜技术可以将染料分子折叠, 使染料分子在膜上以非中心对称的方式有序地排列(图 4), 从而产生二阶非线性响应. 结果表明, 不同的链长对染料 LB 膜的二阶非线性产生的影响不同, 这与发色团在不同链长情况下的排列不同有关. 当 $n=3$ 时, 由于丙烷链较短, 两个发色团的以 V 字型结构在基片上排列, 如图 4(A)所示. 而当 $n=5$ 时, 戊烷链的柔性较大, 所以两个发色团以平行结构在基片上排列, 如图 4(B)所示. 正是这两种不同的排列导致它们的二阶非线性响应的差异.

在此原理的基础上, 我们合成了一系列具有中心对称或近中心对称的多发色团分子(如图 5、

图 6), 发现其 LB 膜均具有较高的二阶非线性响应^[20~28].

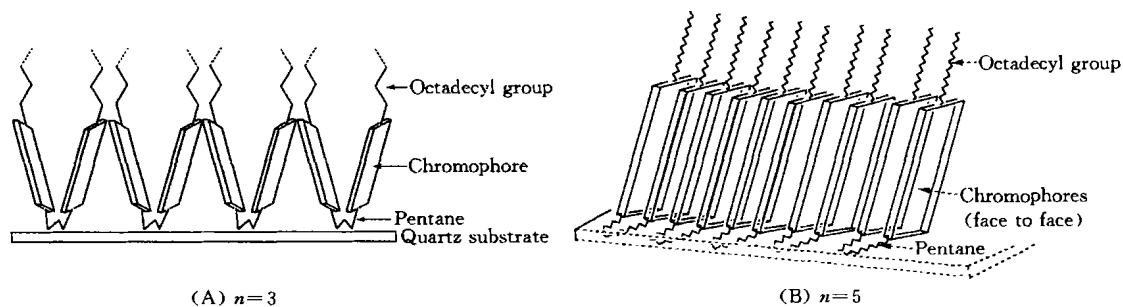
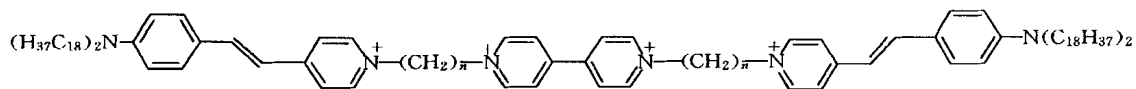


Fig. 4 The possible arrangement of the centro-symmetric dye in LB film



	Second-order nonlinearity (pmV^{-1})	Photoelectric conversion quantum yield (%)
Monochromophore	176	2.21
n=3	184	3.94
n=8	245	4.73

Fig. 5 The centro-symmetric dichromophore dye

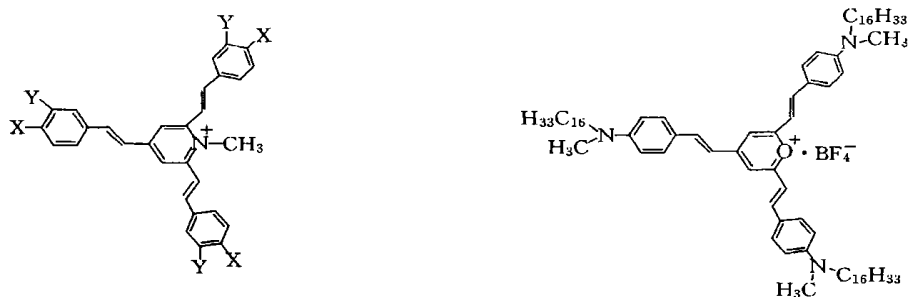


Fig. 6 The almost centro-symmetric trichromophore dye

X = $\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$, Y = H; X = $\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$, Y = $\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$.

2 LB 膜 D-P-A 结构的光电转换性质

Fujihira 等^[29~31]首次利用 LB 膜技术将电子给体、电子受体和光敏化剂以不同方式用烷基链连接起来, 并研究其光电转换行为. 有机二阶非线性材料采用共轭键将电子给体和受体连接起来, 共轭键的存在有利于电荷的分离. 因此研究 D-P-A 体系 LB 膜的光电行为具有重要意义.

1996 年, 我们首次对具有二阶非线性的染料(图 7)的 LB 膜的光电行为进行了研究^[5, 32~35]. 结果表明: (1) 具有二阶非线性的染料体系同时具有好的光电转换性质, 分子内的电荷分离是产生这一特殊现象的原因; (2) 不同的共轭键对染料体系的光电响应行为有很大的影响; (3) 不同的阴离子也对染料的光电响应行为有影响.

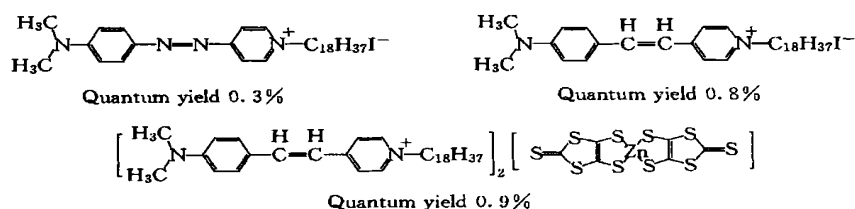
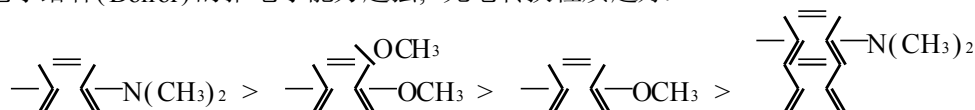


Fig. 7 The photoelectric conversion of D-P-A dye in LB monolayer

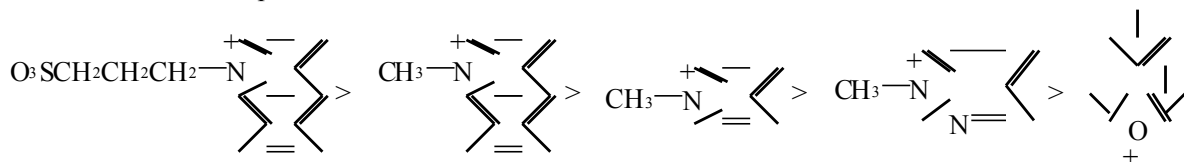
我们在这方面开展了大量的工作^[19~28, 36~51], 如以图 1 的具有 D-P-A-R-Tail 结构的半菁染料分子

为母体, 通过改变电子给体、p 共轭桥、电子受体和 R-烷基链部分, 合成了一系列 D-P-A-R-T 半菁染料, 系统地研究了它们的二阶非线性光学性质和光电转换性质, 以期了解染料分子的结构与性能关系, 结果发现:

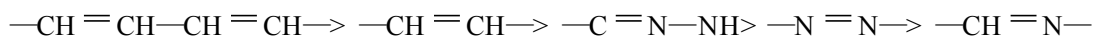
(1) 电子给体(Donor)的推电子能力越强, 光电转换性质越好.



(2) 电子受体(Acceptor)的拉电子能力越强, 光电转换性质越好.



(3) 共轭桥对光电转换性质的影响:



(4) 不同阴离子对光电转换性质也有较大影响. 当阴离子是硫代富瓦烯配阴离子时, 其所含金属离子对光电影响的顺序是: Cd > Hg > Ni > Cu, Pd.

我们还研究了多发色团分子与单发色团分子的光电转化效率之间的关系^[19~21]. 如图 3 所示, 将两个发色团连接起来有利于光电流的产生, 即具有“+ 1 > 2”的效应, 并且发现当链长不同时, 光电响应不同.

此外, 我们还研究了平面型 3 个发色团染料体系(图 6)的光电行为, 发现将 3 个发色团连在一起时, 量子效率可达 2.1%, 远远大于单个发色团的光电响应, 再一次证明将多个发色团适当连接起来有利于 LB 膜的光电转换. 经过几年的优化设计, 染料的光电转化效率在优化条件下可达 4%~5%. 我们认为, 这类 D-P-A 结构的染料 LB 膜同时具有二阶非线性和光电转换性质, 在外场作用下分子内的电荷分离是产生这一特性的原因. 因此许多影响这类染料二阶非线性的因素都会对其光电行为有较大的影响.

3 LB 膜 D-P-A 结构的导电性

最近, Larcroix 等^[52~54]将二阶非线性与导电性结合在同一种有机分子晶体中, 制备了多功能的分子基材料. 但其在制备具有二阶非线性和导电性多功能有机分子晶体时, 由于分子在晶体中的中心对称化排布, 造成宏观二阶非线性降低. 若用 LB 膜技术将有机分子以非对称的方式组装起来, 则可以克服这一困难. 具有 D-P-A 结构的有机染料容易进行光诱导分子内的电荷转移, 使这类染料的 LB 膜同时具有光电响应和二阶非线性响应. 这一发现使得这类染料的 LB 膜可作为一种新型的多功能分子器件. 但这类 D-P-A 染料通常均为绝缘体或导电率极低的材料^[55], 而 TCNQ 是著名的有机导体, 有关 TCNQ 类化合物 LB 膜的导电性工作已有报道^[56~58]. 为了增加 D-P-A 染料作为电子器件应用的可能性, 我们将传统的有机导体 TCNQ 阳离子自由基引入到 D-P-A 染料中合成了如图 8 所示的染料. TCNQ 的引入有效地增加了染料分子间电荷转移, 从而使这类染料的 LB 膜增加了一种新的功能——各向异性的导电性(水平方向的电导率 R_L 为 $5.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 垂直方向的电导率 R_L 为 $1.2 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而且提高了染料的光电转换效率(0.55%)和二阶非线性响应(109 pmV^{-1}), 这类染料 LB 膜是集光电转换性质、二阶非线性和导电性为一体的多功能材料^[37].

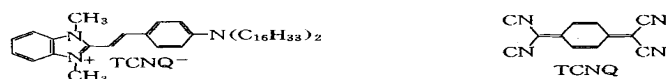


Fig. 8 The multifunctional LB film containing photoelectric conversion property, second order nonlinear optical property and conductivity

4 具有离子选择性的 D-P-A 染料 LB 膜

冠醚具有选择性络合金属阳离子的能力, 将冠醚作为烷基尾部引入半菁染料中合成如图 9 所示的染料, 此染料 LB 膜的光电响应行为不仅与含不同金属阳离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 和 Cs^+) 的电解液有关, 而且与 LB 膜拉膜过程中含不同金属阳离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 和 Cs^+) 的亚相相关, 其中以含 Na^+ 为最佳。电解液或亚相中不同半径的金属阳离子与冠醚环的络合能力不同, 使不同金属阳离子对冠醚染料中具有光电响应能力的半菁部分的微扰作用也不同, 最终使此染料的光电响应行为也有差异。其中 Na^+ 的半径与此氮杂十五冠醚-5-环的腔径匹配, 对此染料阳离子发色团的微扰作用最强, 其单层 LB 膜的光电转化效率最高(0.50%), 说明此染料是一个具有离子选择性功能的光电转换材料^[21]。

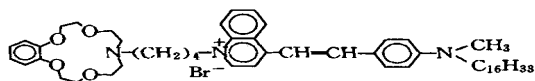


Fig. 9 The ionic selective D-P-A dye LB film

王科志、周德建、李辉、夏文胜、程天蓉、郎爱东、武登国、翟锦、郑杰等参与了此项研究, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Dalton L. R., Harer W., Ghosn W. et al. Chem. Mater. [J], 1995, 7: 1 060—1 081
- 2 Rohrer H. Jpn. J. Appl. Phys. [J], 1993, 32: 1 335—1 341
- 3 Bryce M. R. Adv. Mater. [J], 1999, 11: 11—23
- 4 Marder S. R., Perry J. W., Schaefer W. P. Science [J], 1989, 245: 626—628
- 5 Xia W. S., Huang C. H., Gan L. B. et al. J. Chem. Soc., Farady Trans. [J], 1996, 92: 3 131—3 134
- 6 Langmuir I. J. Am. Chem. Soc. [J], 1917, 39: 1 848—1 851
- 7 Blodgett D. B. J. Am. Chem. Soc. [J], 1935, 57: 1 007—1 022
- 8 Ashwell G. J., Hargreaves R. C., Baldwin C. E. et al. Nature [J], 1994, 368: 438—440
- 9 Han K., Lu X. Z., Ma S. L. et al. J. Phys. D: Appl. Phys. [J], 1996, 29: 2 061—2 065
- 10 HUANG Chun-Hui(黄春辉), LI Hui(李 辉), WANG Ke-Zhi(王科志) et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1995, 16(4): 510—511
- 11 Gao L. H., Wang K. Z., Huang C. H. et al. Chem. Mater. [J], 1995, 7: 1 047—1 049
- 12 Li H., Huang C. H., Zhao X. S. et al. Langmuir [J], 1994, 10: 3 794—3 796
- 13 HUANG Chun-Hui(黄春辉), LI Fu-You(李富友), HUANG Yan-Yi(黄岩谊). Ultra Thin Film for Optics and Electronics(光电功能超薄膜)[M], Beijing: Peking University Press, 2001: 1—501
- 14 Kanis D. R., Ratner M. A., Marks T. J. Chem. Rev. [J], 1994, 94: 195—242
- 15 Williams D. J., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1984, 23: 690—703
- 16 Ashwell G. J., Jefferies G., Hamilton D. G. et al. Nature [J], 1995, 375: 385—388
- 17 Ashwell G. J. Adv. Mater. [J], 1996, 8: 248—250
- 18 Ashwell G. J., Lesson P., Bahra G. S. et al. J. Opt. Soc. Am. B [J], 1998, 15: 484—488
- 19 CHENG Tian-Rong. Ph. D. Thesis, Coll. Chem. Mol. Engin. Peking University [D], 1997
- 20 WU Deng-Guo. Ph. D. Thesis, Coll. Chem. Mol. Engin. Peking University [D], 1999
- 21 LI Fu-You. Ph. D. Thesis, Chem. Dep. Beijing Normal University [D], 2000
- 22 Wu D. G., Huang C. H., Huang Y. Y. et al. J. Phys. Chem. B [J], 1999, 103: 7 130—7 134
- 23 Wu D. G., Huang C. H., Gan L. B. et al. J. Phys. Chem. B [J], 1999, 103: 4 377—4 381
- 24 Wu D. G., Huang C. H., Gan L. B. et al. Langmuir [J], 1999, 15: 7 276—7 281
- 25 Wu D. G., Huang C. H., Zheng J. et al. Solid State Commun. [J], 2000, 115: 149—154
- 26 Li F. Y., Zheng J., Huang C. H. et al. J. Phys. Chem. B [J], 2000, 104: 5 090—5 095
- 27 Li F. Y., Zheng J., Jin L. P. et al. J. Mater. Chem. [J], 2000, 10: 1 287—1 290
- 28 Li F. Y., Jin L. P., Huang C. H. et al. Chem. Mater. [J], 2000, 13: 192—196

- 29 Fujihira M., Yamada H.. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. [J]*, 1990, 183: 59—69
- 30 Wasielewski M. R., Niemczyk M. P., Svec M. A. et al.. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 1985, 107: 5 562—5 563
- 31 Fujihira M.. *Thin Solid Films [J]*, 1988, 160: 125—132
- 32 Xia W. S., Huang C. H., Gan L. B. et al.. *J. Chem. Soc., Faraday. Trans. [J]*, 1996, 92: 769—772
- 33 Xia W. S., Huang C. H., Zhou D. J.. *Langmuir [J]*, 1997, 13: 80—84
- 34 Xia W. S., Huang C. H., Luo C. P. et al.. *J. Phys. Chem. [J]*, 1996, 100: 15 525—15 531
- 35 XIA Wen-Sheng. Ph. D. Thesis, Chem. Dep. Peking University[D], 1996
- 36 ZHAI Jin. Ph. D. Thesis, Coll. Chem. Mol. Engin. Peking University[D], 1999
- 37 ZHEENG Jie. Ph. D. Thesis, Coll. Chem. Mol. Engin. Peking University[D], 2000
- 38 Cheng T. R., Huang C. H., Gan L. B.. *J. Mater. Chem. [J]*, 1997, 7: 631—635
- 39 CHENG Tian-Rong(程天蓉), HUANG Chun-Hui(黄春辉), GAN Liang-Bing(甘良兵). *Sci. Bull. (科学通报) [J]*, 1997, 42(10): 1 065—1 069
- 40 Zheng J., Huang C. H., Wei T. X. et al.. *J. Mater. Chem. [J]*, 2000, 10: 921—926
- 41 Lang A. D., Zhai J., Huang C. H. et al.. *J. Phys. Chem. B [J]*, 1998, 102: 1 424—1 429
- 42 LANG Ai-Dong. Ph. D. Thesis, Coll. Chem. Mol. Engin. Peking University[D], 1998
- 43 Wu D. G., Huang C. H., Gan L. B. et al.. *Langmuir [J]*, 1998, 14: 3 783—3 787
- 44 Wu D. G., Huang Y. Y., Huang C. H. et al.. *J. Chem. Soc., Faraday. Trans. [J]*, 1998, 94: 1 411—1 415
- 45 Lang A. D., Huang C. H., Gan L. B. et al.. *Synth. Met. [J]*, 1999, 99: 97—103
- 46 Zheng J., Wu D. G., Zhai J. et al.. *Phys. Chem. Chem. Phys. [J]*, 1999, 1: 2 345—2 349
- 47 Zhai J., Huang Y. Y., Wei T. X. et al.. *Solid State Commun. [J]*, 1999, 109: 733—738
- 48 LANG Ai-Dong(郎爱东), HUANG Chun-Hui(黄春辉), GAN Liang-Bing(甘良兵). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J]*, 1998, 19(12): 1 881—1 885
- 49 Zheng J., Li F. Y., Huang C. H. et al.. *Phys. Chem. Chem. Phys. [J]*, 2000, 2: 3 049—3 053
- 50 Li F. Y., Zheng J., Jin L. P. et al.. *Appl. Surf. Sci. [J]*, 2001, in press
- 51 Li F. Y., Zheng J., Jin L. P. et al.. *J. Colloid Interf. Sci. [J]*, 2000, 231: 84—90
- 52 Lacroix P. G., Nakatani K.. *Adv. Mater. [J]*, 1997, 9: 1 105—1 108
- 53 Andreu R., Malfant I., Lacroix P. G. et al.. *Chem. Mater. [J]*, 1999, 11: 840—848
- 54 Malfant I., Cordente N., Lacroix P. G. et al.. *Chem. Mater. [J]*, 1998, 10: 4 079—4 087
- 55 Law K. Y.. *Chem. Rev. [J]*, 1993, 93: 449—486
- 56 Bryce M. C., Petty M. C.. *Nature [J]*, 1995, 374: 771—776
- 57 Liu Y. Q., Wu X. L., Wang X. H. et al.. *Synth. Met. [J]*, 1991, 41/43: 1 529—1 533
- 58 Xu Y., Li H. Q., Liu Y. Q. et al.. *Thin Solid Films [J]*, 2000, 375: 251—254

Advances of Multifunctional D-P-A Dyes System in LB Film

LI Fu-You, HUANG Yan-Yi, HUANG Chun-Hui*

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,

Peking University-the University of Hong Kong Joint Laboratory on Rare Earth Materials and

Bioinorganic Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The dyes with donor-P conjugated bridge-acceptor(D-P-A) structure exhibit a good photoelectric conversion property and excellent second-order nonlinearity because they can cause photoinduced intramolecular electron transfer along P conjugated bridge. In the same time, the dyes receiving a suitable molecular modification also exhibit an electron conductivity and ion-selectivity. The latest advances of multifunctional LB film of D-P-A dye systems were reviewed in this paper. The applications about LB film of D-P-A dye systems in second order nonlinear optics, photoelectric conversion and conductivity, etc. were specially discussed here.

Keywords Multifunctional properties; D-P-A dyes; LB film

(Ed.: W, L)