

## 有机超微粒的制备及其尺寸效应的研究\*

姚建年 付红兵

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

**摘要** 有机超微粒是国际上刚刚起步的研究领域,是纳米科技领域和有机光电子领域的重要前沿课题.文章从有机功能小分子出发,在制备粒径和形状可控的、高度单分散的纳米超微粒的基础上,首次系统地研究了有机超微粒的电子态随尺寸大小的变化过程.发现有机超微粒和无机超微粒一样具有显著的尺寸效应,而且更具多样性.该项研究作为探索和比较无机和有机材料介观尺寸效应的异同点这一科学问题奠定了坚实的基础,对于理解有机分子晶体这类传统材料中的基本过程和现象以及开发新型光电材料和器件也极具意义.

**关键词** 有机超微粒,尺寸效应

## PREPARATION AND SIZE EFFECTS OF ORGANIC NANOPARTICLES

YAO Jian-Nian FU Hong-Bing

(Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** The search for ways to control the size, shape and hence properties of organic molecular crystals, well established for inorganic crystals, is an important aspect of possible developments in nanoscience. Using functional low molecular weight organic molecules we have successfully prepared a series of monodisperse nanoparticles with controllable size and shape. Their electronic states have been studied and mapped as a function of nanoparticle size. We find their organic nanoparticles also possess significant size effects, including optical size effects which may have useful applications in optoelectronic devices, and in the study of fundamental processes in conventional organic molecular crystals.

**Key words** organic nanoparticle, size effect

过去十年里,胶体化学的发展使得合成系列大小的、高度单分散的金属和半导体纳米晶体成为现实,这为通过谱学来研究量子点电子态的归属,描绘量子点电子态随尺寸的演化过程铺平了道路<sup>[1]</sup>.对金属和半导体纳米晶体物理本质的认识又进一步诱发了它们 in 应用领域的发展.例如,半导体纳米晶体因为量子限域效应而表现出的尺寸可调的光电性质,在生物标示、新型光电器件方面有着广泛的应用前景<sup>[2,3]</sup>;金属纳米晶体的高比表面积以及可裁剪的表面化学性质则已经用于优化催化剂的活性、选择性等研究中<sup>[4]</sup>.

近年来,有机纳米超微粒的研究逐渐增多,但大多数都集中在聚合物和生物大分子方面,如聚苯乙烯纳米球及其高度有序的二维或三维阵列等.到目前为止,有关用普通有机分子制备纳米超微粒以及有机超微粒尺寸效应的研究还报道不多.与有机分

子晶体不同,半导体和金属晶体是由弱的范德瓦耳斯力结合形成的.对有机分子晶体光电性质起决定性影响的不是半导体和金属晶体中的 Wannier 激子,而是 Frenkel 激子或“过渡”有机分子半导体中的电荷转移(charge-transfer)激子.Frenkel 激子仅仅局限在单个有机分子中,也就是说,Frenkel 激子的半径极小,因此难以预期在有机纳米晶体中观测到如半导体纳米晶体中那样的量子限域效应<sup>[5,6]</sup>,这可能是造成有机超微粒报道较少的原因之一.另一方面,和无机化合物相比,有机分子纷繁复杂的多样性,使得在将纳米超微粒的研究从无机领域拓展到有机领域时,个体的差异性变得突出,故无论是制备方法还

\* 国家自然科学基金(批准号:29871031)资助项目;国家“973”项目(批准号:G19990330)

2001-07-23 收到

是性质表征都更加复杂,因而更具挑战性<sup>[7-9]</sup>.这或许是造成有机超微粒报道较少的另一个原因.但是我们认为,正是因为有机分子的特有结构和功能多样性、易裁剪性,才使得超微粒的研究从无机领域拓展到有机领域,特别是延伸到有机功能小分子体系,这是一种趋势,也是一种必然.

中国科学院化学研究所国际上率先开展了有机超微粒方面的研究,成功地实现了从有机功能小分子出发制备合成纳米超微粒,发现有机超微粒同样具有显著的尺寸效应,并有着区别于无机超微粒的独特性质,在有机纳米材料方面获得了创新性进展<sup>[10-12]</sup>.研究工作是以典型的杂环有机半导体作为模型化合物来进行的.第一步,合成了一系列不同大小的、高度单分散的纳米超微粒,然后通过稳态和瞬态光谱研究了有机超微粒的光电性质随尺寸的演化过程.这项工作填补了有机材料性质从微观(分子)发展到宏观(体相)时,介观纳米尺度下性质变化研究的空白.

图1是模型化合物 PDDP<sup>[1]</sup>超微粒的部分场发射扫描电镜(FESEM)照片,其中(a)(b)(c)(d)对应的粒径分别为50,105,190和310nm.这些由电镜观测直接得到的粒径数据和用动态光散射技术(DLS)测得的粒径大小数据基本一致.而且由DLS得到的PDDP超微粒的粒径多分散性均小于10%,说明PDDP超微粒具有较好的单分散性.图1表明,随着PDDP超微粒尺寸的减小,其形状从完美的球形变为无定形.这意味着随着超微粒尺寸的减小,PDDP超微粒的结晶化逐渐减弱.

图2展示了不同大小的PDDP超微粒分散在水

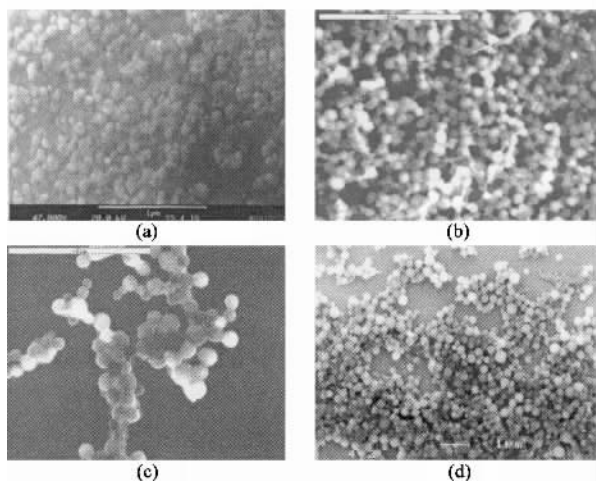


图1 PDDP超微粒的FESEM照片  
(a) 50nm;(b)105nm;(c)190nm;(d)310nm

中的紫外-可见吸收光谱.图2中谱线*m*是PDDP/乙醇稀溶液( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的吸收光谱,其中259nm处的吸收峰是由苯环产生的(标记为 $P_{\text{Phenyl}}$ ),另外两个分别位于314和378nm的吸收峰则都来自于吡唑啉环,并分别归属于吡唑啉环的 $n-\pi^*$ (标记为 $P_{n-\pi^*}$ )和 $\pi-\pi^*$ (标记为 $P_{\pi-\pi^*}$ )跃迁<sup>[13]</sup>.溶液吸收光谱的形状没有显著的变化.随着超微粒尺寸增大,从谱线*a*到*e*,超微粒的 $P_{\text{Phenyl}}$ 和 $P_{\pi-\pi^*}$ 吸收都向长波方向移动但同时 $P_{n-\pi^*}$ 却几乎不变.此外,在430—450nm区域,随着超微粒尺寸的增大逐渐出现了一个新的吸收峰( $P_{\text{CT}}$ ),并同时向低能端移动.对图2中的每条谱线进行分峰拟合,由拟合的结果可知,当超微粒的粒径从20nm增大到310nm时, $P_{\text{Phenyl}}$ , $P_{\pi-\pi^*}$ 和 $P_{\text{CT}}$ 的能量分别降低了-0.17,-0.13和-0.10eV.而且不同吡唑啉环吸收峰的吸收振子强度 $F_i$ ( $i$ 指 $P_{n-\pi^*}$ , $P_{\pi-\pi^*}$ 和 $P_{\text{CT}}$ ,数值决定于不同超微粒尺寸时它们的积分峰面积相对于整个吡唑啉环吸收的积分峰面积百分数),随超微粒的粒径表现出了不同的变化关系.当PDDP超微粒的粒径从20nm增大到310nm时, $F_{n-\pi^*}$ 从21.7%降低到了4.7%, $F_{\text{CT}}$ 从4.4%升高到了17.9%,而 $F_{\pi-\pi^*}$ 却几乎保持在78%左右.

显然上述光谱变化与纳米超微粒的粒径尺寸有

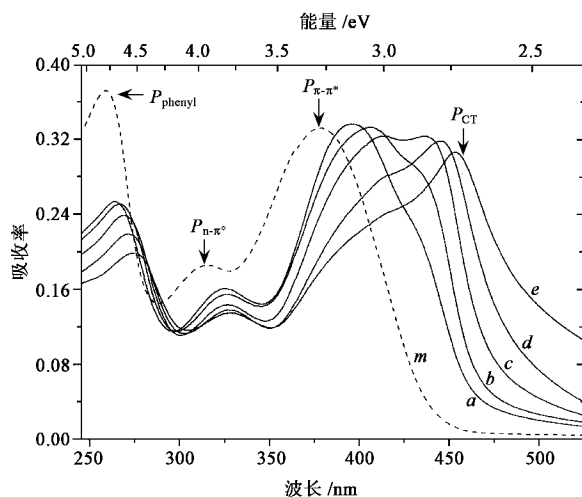


图2 不同粒径PDDP超微粒/水分散体系的紫外-可见吸收光谱  
[谱线*a*为20nm;谱线*b*为50nm;谱线*c*为105nm;谱线*d*为190nm;谱线*e*为310nm;谱线*m*为PDDP/乙醇稀溶液( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )]

1) PDDP的中文译名是1-苯基-3-((二甲基氨基)苯乙烯)-5-((二甲基氨基)苯基)-2-吡唑啉

关.尤其是  $P_{CT}$  受超微粒尺寸的影响极大,当尺寸小于 20nm 时,  $P_{CT}$  几乎消失了.这是因为  $P_{CT}$  起源于超微粒中由于分子紧密堆积产生的  $\pi-\pi$  轨道重叠,即聚体态(aggregate state).在溶液和小粒径超微粒中,聚体态难以形成,故观察不到它的吸收.而且,  $F_{n-\pi^*}$ ,  $F_{\pi-\pi^*}$  和  $F_{CT}$  的不同变化趋势必然和不同的吸收跃迁性质有关.结合荧光光谱,  $P_{CT}$  被进一步确定为分子间电荷转移态(charge-transfer, CT).图 3 给出了 PDDP 在溶液和超微粒中对应的吸收跃迁(a)和发射跃迁(b)的能级图,其中  $S_1$  为  $\pi-\pi^*$  类型,  $S_2$  为  $n-\pi^*$  类型.从大括号的方向我们可以区分那些跃迁在溶液中进行,哪些跃迁则仅仅针对超微粒.和溶液相比,超微粒多了  $CT(n) \leftarrow S_0(0)$  的吸收跃迁以及  $S_0(n) \leftarrow CT(0)$  的发射跃迁.这些结论都通过荧光发射光谱和荧光寿命的测定得到了证实.

n-电子的吸收跃迁的几率减小.这可以通过随着纳米超微粒尺寸的增加,  $F_{n-\pi^*}$  会降低和  $F_{CT}$  会升高来证实.  $[S_0(0) \leftarrow CT(n)]$  跃迁的相对振子强度随超微粒尺寸的增加而增加,反映了超微粒中 CT 态的形成过程.另外,我们还发现随着纳米超微粒尺寸从 20 增大到 310nm,它的峰位从 2.83 红移到了 2.73eV,能级降低了大约 0.1eV.这就是说,随着 PDDP 超微粒尺寸的降低,CT 激子覆盖的分子减少,导致 CT 激子半径减小,吸收峰蓝移<sup>[14]</sup>.

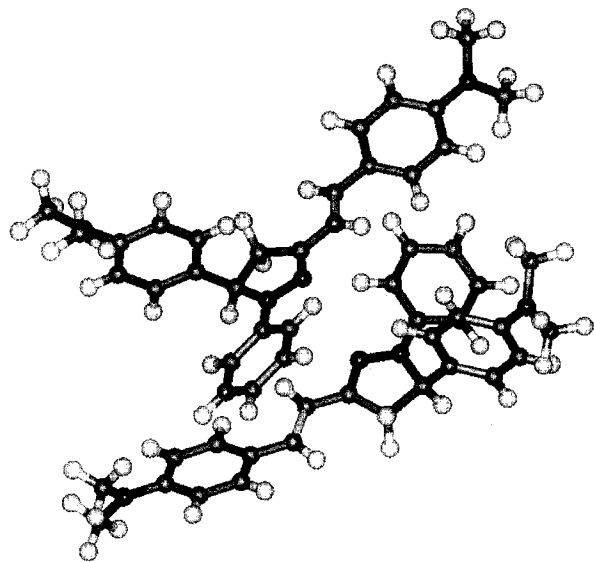


图 4 优化计算的 PDDP 纳米超微粒中两个相邻分子的相对构型

我们的研究表明,有机超微粒和无机纳晶一样具有显著的尺寸效应,而且有着区别于无机纳晶的独特性和多样性.借用我们给 J. Am. Chem. Soc. 投稿的过程中审稿人的话作为结尾:“虽然有机超微粒的合成还是一个未被太多关注的领域,但是该论文清晰地显示了此领域的有趣性.考虑到有机分子在将来发光材料中的应用,有机超微粒的研究是非常重要的.”

### 参 考 文 献

[ 1 ] Alivisatos A P. Science, 1996, 271: 933  
 [ 2 ] Chan W C W, Nie S M. Science, 1998, 281: 2016  
 [ 3 ] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. Science, 1995, 270: 1335  
 [ 4 ] Bradley J S. In: G. Schmid ed. Cluster and Colloids. New York: VCH, 1994. Chap. 6  
 [ 5 ] Silinsh E A. Organic Molecular Crystals: Their Electronic States. Berlin: Springer-Verlag, 1980  
 [ 6 ] Pope M, Swenberg C E. Electronic Processes in Organic Crystals. Oxford: Oxford Univ. Press, 1982  
 [ 7 ] Ibanez A, Maximov S et al. Adv. Mater., 1998, 10: 1540  
 [ 8 ] Nalwa H S, Kasai H et al. Adv. Mater., 1993, 5: 758

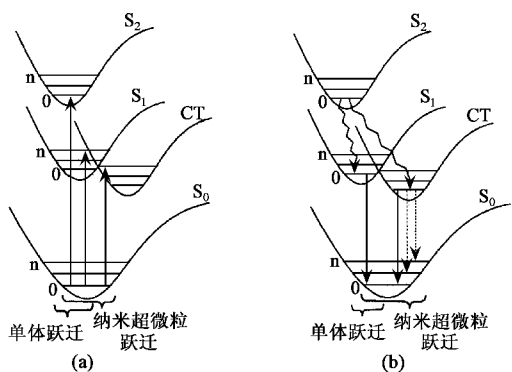


图 3 PDDP 在溶液和超微粒中对应的吸收跃迁(a)和发射跃迁(b)能级图

PDDP 超微粒表现出尺寸效应时粒径高达几十至数百纳米,本质上区别于半导体纳晶中的量子限域效应,半导体纳晶的粒径只有几纳米.另外,金属纳米粒子中的 Mie 散射理论同样无法解释 PDDP 超微粒的尺寸效应.一般地说, Mie 散射可以影响纳米粒子的吸收峰位,但是在图 2 中,随着粒径的增加,吸收峰变宽的现象无法用 Mie 散射进行解释.为了从分子水平上解释 PDDP 超微粒的尺寸效应,我们通过量化计算优化了 PDDP 超微粒中两个邻近分子的相对构型(见图 4),两个邻近的 PDDP 分子面对面反向排列,两个分子中的苯环和吡啶环均有一定程度的重叠,从而导致它们的吸收态和分子态相比均向低能端移动.另外,分子间的电荷转移可能是由一个分子的 1-N 原子(即吡啶环 1 位上的氮原子)转移到邻近分子上,这必然会导致涉及氮原子

[ 9 ] Auweter H ,Haberkm H *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. ,1999 ,38 : 2188  
[ 10 ] Fu H B ,Yao J N *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2001 ,123 :1434  
[ 11 ] Fu H B ,Yao J N *et al.* J. Colloid Interface Sci. ,1999 ,220 :177

[ 12 ] Fu H B ,Yao J N *et al.* Colloids Surfaces A 2000 ,174 :367  
[ 13 ] Wilkinson F ,Kelly G P *et al.* J. Photochem. Photobio. A :Chemistry ,1990 ,52 :309  
[ 14 ] Forrest S R. Chem. Rev. ,1997 ,97 :1793

·前沿和动态·

## 中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室成立暨学术报告会简讯

纳米科学与技术被公认为是本世纪最为重要的研究领域之一,也是当今国内外科技界的研究热点之一,它的发展势必会对人类社会的各方面产生深远的影响.中国科学院物理研究所在材料的制备、生长及其相关物理问题与器件的研究中有着雄厚的科研基础和力量,将全所与纳米科技相关的研究组有机地联合起来,集中力量,加强合作,发挥综合整体优势,在找准方向、凝炼课题的基础上,建立开展广泛研究的学术平台,有利于多出重大的科研成果,为国家纳米科技的发展做贡献.

中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室成立暨学术报告会于2001年6月8日上午在中国科学院物理研究所召开,纳米物理与器件实验室宣告正式成立.实验室的成立受到了科技部、国家自然科学基金委员会、中国科学院、北京大学、清华大学等单位的高度重视和大力支持.60多位领导、院士、教授及研究人员参加了会议.

王大珩院士、师昌绪院士和赵忠贤院士出席了成立仪式.师昌绪院士和王大珩院士为实验室揭牌,并做了高屋建瓴的指导性发言,指出:“纳米技术的核心和最诱人之处在纳米器件,它将对人类社会的发展产生革命性的影响,而纳米研究目前仍处于基础研究阶段,其主要问题是物理问题.中国科学院物理研究所抓住了纳米科技的关键发展方向和目前急需解决的基本物理问题,在国内率先组织力量,成立纳米物理与器件实验室,这是我国纳米研究的一件大事.希望中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室为我国纳米科技的发展作出重大贡献,成为国际纳米物理与器件的重要基地之一.”随后,科技部丁明勤处长代表科技部基础司、刘佩华处长代表院基础局分别对实验室的成立表示祝贺,并希望实验室为我国的科技发展作出大的贡献.国家自然科

学基金委员会副主任朱道本院士代表基金委员会和实验室学术委员会在会上作了重要发言.高鸿钧研究员介绍了实验室的基本情况.成立仪式后,高鸿钧、薛其坤、陈小龙、陈昭华、王太宏和黄学杰研究员作了学术报告,汇报了中国科学院物理研究所纳米研究的最新成果.

实验室聘请王大珩院士、师昌绪院士和赵忠贤院士为高级学术顾问,朱道本院士任学术委员会主任.实验室将实行主任负责制,由高鸿钧研究员任实验室主任,陈小龙研究员、黄学杰研究员任副主任.北京大学纳米科技中心薛增泉教授、清华大学高等科技中心朱邦芬教授和中国科学院物理研究所表面物理实验室薛其坤研究员任学术委员会副主任.

“纳米物理与器件实验室”由两部分组成:实体和交叉体.实体部分包括北京真空物理开放实验室的部分研究组和陈小龙研究组、黄学杰研究组、王太宏研究组及邹炳锁研究组.交叉部分是分布在中国科学院物理研究所内已有的国家重点实验室和开放实验室中从事纳米物理研究的课题组.这也是中国科学院物理研究所在中国科学院创新工程实施以来,在科研体制上进行调整的重要举措之一.其目的是通过综合交叉和优化组合,加强凝聚,实施群体作战的优势,在未来的研究中,解决重大的、前瞻性和基础性的科学问题.

纳米物理与器件实验室的成立将在中国科学院物理研究所形成良好的纳米学术研究氛围,有利于密切和扩大国际合作.通过联合和不懈的努力,实验室将被建设成为国家纳米物理与纳米器件的重要研究基地,最终进入国际知名的纳米物理与器件实验室行列.

(中国科学院物理研究所 高鸿钧)