

亚相金属离子与两亲配体 LB 膜相互作用的研究*

欧阳健明

邵子厚 唐雯霞

(暨南大学化学系, 广州 510632) (南京大学配位化学所国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: XPS, LB 膜, 金属离子, 界面, 2-十六胺基甲酰基-8-羟基喹啉

Langmuir-Blodgett (LB) 膜以其超薄、均匀、厚度可控以及在分子水平上高度有序和任意组装等特点, 使其在薄膜技术领域有重要地位. 在分子电子器件、集成光学、信息存贮、生物矿化和化学传感器等方面表现出令人兴奋的应用前景^[1,2]. 许多现代研究技术均成功地用于对 LB 膜的表面表征^[3,4]. 70 年代发展起来的 X 射线光电子能谱 (XPS) 广泛地应用于化学分析, 在探明物质表面结构和组成方面显示了特殊的功能^[5,6]. 其信息深度约为 2-10 nm, 是研究 LB 膜的一个很理想的方法.

前文^[7-10]研究了两亲配体 2-十六胺基甲酰基-8-羟基喹啉 (HHQ) 在不同酸度下单分子膜的形成和亚相金属离子对 HHQ 成膜性能的影响. 结果表明, 金属离子的半径、电荷及核外价电子层结构不同是影响 HHQ 单分子膜性能的本质原因. 能与 HHQ 形成配合物的金属离子引起 HHQ 单分子膜 $\pi-A$ 等温线较大的变化, 并从含有金属离子的亚相表面所制备的多层 LB 膜的吸收光谱中产生了一个新的吸收峰. 为了进一步研究在含金属离子的亚相表面制取 HHQ 的 LB 膜时, HHQ 与亚相中金属离子的配位情况及发生在膜/水界面的这种配位与溶液中配位的差别和联系, 本文采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 法对上述 LB 膜进行了表征. 在 XPS 图谱中出现了亚相中相应金属离子的特征峰, 证实 HHQ 在含有金属离子的亚相表面成膜时, HHQ 与亚相中的金属离子形成了配合物.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

两亲配体 2-十六胺基甲酰基-8-羟基喹啉 (HHQ) 为自合成^[10], 使用前用甲醇重结晶; 其他试剂均为分析纯, CHCl_3 经常规干燥后蒸馏, 实验用水为从石英亚沸蒸馏器制得的二次蒸馏水. 拉膜仪为东南大学设计的微机控制双向压缩 WM-LB 槽自动控制系统, 自动记录 $\pi-A$ 曲线. XPS 测试采用 ESCALABK II 型 (英国 VG 公司) 多功能电子能谱仪, 真空度为 10^{-7} Pa, 采用 Al K_{α} X 射线 (1486.6 eV) 激发源, 以污染的 $\text{C } 1s = 285.0$ eV 为基准作荷电位移校正.

1.2 LB 膜的制备^[7]

1997-03-11 收到初稿, 1997-05-19 收到修改稿. 联系人: 欧阳健明. * 国家自然科学基金、广东省自然科学基金和南京大学配位化学研究所国家重点实验室基金资助项目

首先将洗净的基片^[11]浸入亚相中,然后铺展两亲分子并压缩单分子膜至一定表面压(一般为25或30 mN·m⁻¹),保持约30min后,该单分子膜可以容易地被转移至各种基片上,如石英玻璃、盖玻片、*n*-Si-SiO₂(100)和ITO导电玻璃等.采用垂直提升法,提膜速度为3 mm·min⁻¹,每提完一层后,停留2分钟再提下一层.转移表面压为25 mN·m⁻¹时,单分子层的总转移比为1.0-1.1,可以推测,单分子层由气/水界面被沉积到基片上后,其伸展模式基本上不变.但基片上提时的转移比略大于基片下伸时的转移比, A_{up}/A_{down} (A_{up} 和 A_{down} 分别为基片上提和下伸时单分子膜的面积减小值)为1.05-1.15,说明沉积的LB膜为Y-型膜.总沉积比大于1.0可以解释为在单分子膜转移过程中,单分子膜的继续自组装所引起的膜面积进一步减小.

所有压缩单分子膜和制备LB膜的工作均在一个无尘箱内完成,温度20±1℃.

2 结果与讨论

从 1.0×10^{-3} mol·L⁻¹ NiCl₂、MnCl₂、CdCl₂和LaCl₃亚相制得的2层HHQ的LB膜的XPS图谱见图1~3和表1.在这些XPS图谱中,除了出现配体HHQ的组成元素C、H、N和O的特征峰外,均出现了亚相金属离子的特征吸收峰^[6,12],表明在HHQ的LB膜中金属离子的存在,即从含有金属离子的亚相表面拉制HHQ的LB膜时,HHQ以配合物的形式被转移至基片上.在图谱中出现了Si的特征峰,是由于石英基片的干扰所致^[13].

表1 LB膜的XPS数据(结合能 E_b /eV)

Table 1 XPS data of LB films

LB films	C 1s	N 1s	O 1s	M 2p _{1/2} or M 3d _{3/2}	M 2p _{3/2} or M 3d _{5/2}	Cl 2p
HHQ	285.0	399.8	529.6			
HHQ-La	285.0	401.7	532.9	836.0	851.5	
HHQ-Mn	285.0	400.1	532.4	642.0	654.6	
HHQ-Ni	285.0	400.4	532.4	855.4	873.9	
HHQ-Cd	285.0	401.0	532.3	405.6	412.6	
LaCl ₃				835.5		200
MnCl ₂				641.7		198
NiCl ₂				855.0		199
CdCl ₂				405.0		200

配体的O 1s和N 1s结合能分别为529.6和399.80 eV(表1),而在配位后的LB膜中,N 1s和O 1s的结合能均比配体有不同程度的增加,N 1s的峰值出现在400.10-401.70 eV,O 1s在532.3-532.9 eV.表明HHQ已通过氮、氧原子与金属离子配位,配位后N、O原子上的电荷向金属离子转移,导致N、O原子的电荷密度降低,电子结合能增加^[14].

在HHQ-La的LB膜XPS光谱中(图2),La的特征吸收峰出现在836.0(3d_{3/2})和851.50 eV(3d_{5/2}).同时在这两个峰的左边均出现相应的卫星峰(833.7和848.9 eV),为La元素的振伴峰,归因于同La配位的O、N原子的电子被激发到La的空4f轨道后所引起的4f电子与4d空穴的相互作用^[15],同主峰保持约2 eV,表明O、N均向La给电子^[16].

表2给出了由XPS测得的从含不同金属离子亚相表面制得的HHQ-M的LB膜的表面组成.从表2的分析数据可以看出,以第四周期金属离子(如Mn和Ni)为亚相制得的HHQ-M的LB膜中,金属离子与HHQ的比例为1:1(即M与C的比例接近1:26),C、N比与HHQ分子式一致,说明在膜/水界面上,HHQ与第四周期金属离子的配位比为1:1.而对于第四周期以后的金属离子(如La和Cd)为亚相时,金属离子与HHQ的比例为1:2,则说明在膜/水界面

上, HHQ 与 La^{3+} 或 Cd^{2+} 离子以 2:1 的摩尔比配位. 这一结果与前文^[8,9]从 HHQ 的 π -A 等温线中由 HHQ 的单分子平均截面积数据推导的结果一致. 在 LB 膜中氧的测量值远远大于理论值, 是由于空气中氧和石英玻璃中二氧化硅中氧的影响所致.

表 2 采用 XPS 分析法所得 LB 膜的表面组成 (结合能 E_b/eV)

Table 2 The surface composition of LB films by XPS

Films	Atomic ratio [*]			
	M	C	N	O
HHQ- La^{3+}	1.00 (1.00)	52.00 (52.00)		
HHQ- Ni^{2+}	1.00 (1.00)	28.2 (26.0)		
HHQ- Mn^{2+}	1.20 (1.00)	26.0 (26.00)	1.92 (2.00)	3.04 (2.00)
HHQ- Cd^{2+}	1.00 (1.00)	52.1 (52.00)	3.69 (4.00)	18.0 (4.00)

* The values in parenthesis are the calcd. values.

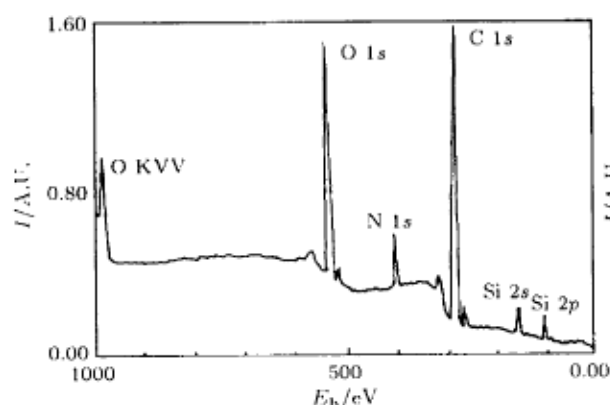


图 1 HHQ 的 LB 膜的 XPS 图谱

Fig.1 XPS spectra of HHQ LB film

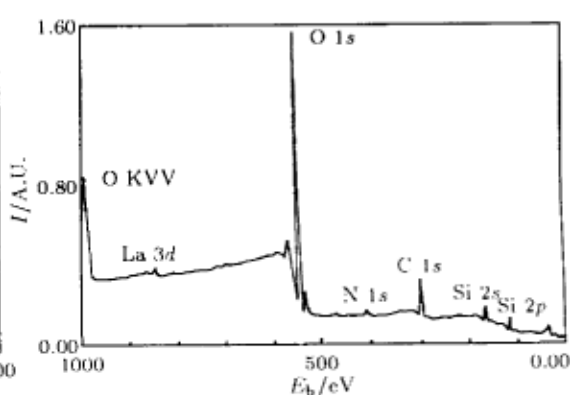


图 2 HHQ-La 的 LB 膜的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of HHQ-La LB film

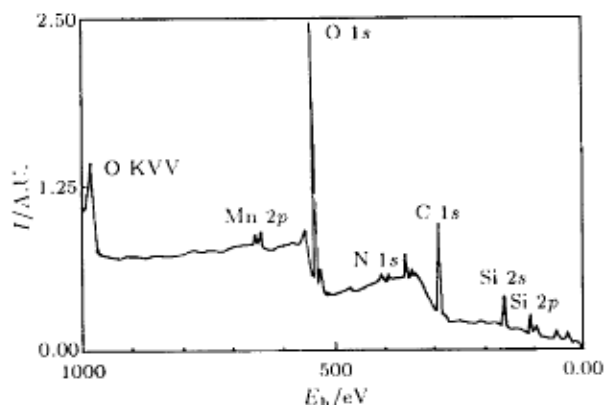


图 3 HHQ-Mn 的 LB 膜的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of HHQ-Mn LB film

通过各元素的内壳电子结合能 (E_b) 数据, 可以对成膜物质中各元素的价态和成膜情况进行分析. 当一个原子接受邻位原子的电荷时, 该原子即处于还原态, 其有效化合价趋向低价, 这时, 该原子的内壳电子结合能 E_b 变小; 反之, 当某个原子给出电子时, 则 E_b 增加. 在 HHQ-La 的 LB 膜中, N 1s 的电子结合能 (E_b) 为 401.7 eV, 比 HHQ-Ni 的 LB 膜中 Ni 的 E_b (400.4 eV) 大 1.30 eV, 这可解释为: Ni 的 d 电子较多地反馈给了啉啉环的 π^* 轨道 [$M(d) \rightarrow \text{HHQ}(\pi^*)$], 使得环上的 N 原子的电荷

密度相对于 HHQ-La 配合物中喹啉环上 N 原子的电荷密度增加, 这种电子授受导致 N 1s 电子电离能下降.

参 考 文 献

- 1 Carter F L. *Molecular Electronic Devices I*. New York: Marcel Dekker. 1982
- 2 Schmelzer M, Roth S, Niesert C P, Effenberger F. *Thin Solid Films*, 1993, 235:210
- 3 Joeng H, Lee B. J. *Thin Solid Films*, 1994, 244:710
- 4 Subirade M, Lebugle A. *Thin Solid Films*, 1994, 243:442
- 5 Wu Zhongzhi, Xu Zheng, You Xiaozeng. *Syn. Rcac. Inorg. Met.-Org.*, 1993, 23(7):1155
- 6 Lenk T. J. *Langmuir*, 1994, 10:610
- 7 Ouyang Jianming, Tai Zihou, Tang Wenxia. *J. Material Chemistry*, 1996, 6(6):963
- 8 Ouyang Jianming, Tai Zihou, Tang Wenxia. *Thin Solid Films*, 1996, 289:199
- 9 Ouyang Jianming, Tai Zihou, Tang Wenxia. *Molecular Engineering*, 1996, 7(6):291
- 10 Ouyang Jianming, Tai Zihou, Jiang Chaoyang, Tang Wenxia. *Spect. Lett.*, 1996, 29(5):763
- 11 Fu Y, Jayaraj K, Lower A B P. *Langmuir*, 1994, 10:3836
- 12 Yang Kongzhang (杨孔章) et al. *Fenxi Xuebao (分析学报)*, 1991, 49:340
- 13 John K P, Hovston B, Daniel T R. *Thin Solid Films*, 1994, 243:510
- 14 Furlani C. *Coord. Chem. Rev.*, 1982, 43:355
- 15 Jin Linpei (金林培) et al. *Wuji Huaxue Xuebao (无机化学学报)*, 1992, 8:93
- 16 Lan D J. *Phy. Rev. B*, 1980, 22:5730

XPS Study of LB Films of Amphiphilic Ligand on Surface of the Subphase Containing Metal Ions

Ouyang Jianming¹ Tai Zihou¹ Tang Wenxia¹

(*Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632; ¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract The complex formation of 2-hexadecylcarbamoyl-8-hydroxyquinoline (HHQ) monolayers at the air/water interface by reaction with metal ions from the subphase was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy. The formation of HHQ-metal complexes leads to the appearance of new peaks assigned to the metal ions. The information on stoichiometry provided by XPS indicated that a metal ion is coordinated by two HHQ molecules for La³⁺ and Cd²⁺ ions, but by one HHQ molecule for Mn²⁺ and Ni²⁺ ions.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, Langmuir-Blodgett (LB) Films, Metal ion, Interface, 2-hexadecylcarbamoyl-8-hydroxyquinoline

Received 1997-03-11, revised 1997-05-19. Correspondent: Ouyang Jianming. * Projects supported by the National Science Foundation of China and the National Science Foundation of Guangdong Province.