

TMB·TCNQ和硬脂酸混合LB膜的制备及表征

王一兵, 吴卫红, 芦菲, 王海水*, 席时权

中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 将没有双亲性的电荷转移配合物 TMB·TCNQ (TMB: 3, 3', 5, 5'-Tetramethylbenzidine; TCNQ: 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) 通过与硬脂酸混合组装制备了混合 LB 膜。TMB·TCNQ 和硬脂酸的摩尔比例在 1:1, 1:2 和 1:3 的情况下都可以成功进行组装。利用紫外-可见-近红外光谱、透射和掠角反射红外光谱、X 射线衍射以及原子力显微镜研究了混合 LB 膜中各组分的结构、分子取向和表面形貌等。研究结果表明, 混合 LB 膜中的 TMB·TCNQ 是混合堆积排列的, 电荷转移度 ρ 约为 0.35。配合物中的电子给体 TMB 和电子受体 TCNQ 分子的苯环平面都垂直于基底表面。硬脂酸的碳氢长链以一定角度倾斜于基底表面。混合 LB 膜的小角 X 射线衍射图中出现了两组衍射峰。混合比例为 1:1 的单层和多层 LB 膜中出现纳米棒和微粒, 而且, 纳米棒和粒子的数量随着 LB 膜层数的增加而增多。

关键词 电荷转移配合物; 混合 LB 膜; 制备; 表征

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)05-1140-05

引言

有机电荷转移配合物(charge-transfer complex, 简称 CT complex)有许多物理特性, 例如电导性、中性-离子相转变现象、非线性电学性质等^[1]。自从 Ferraris 等^[2]制出了第一个有机导电性 CT 配合物, 该类化合物的研究就得到了广泛的关注。研究发现, 在二维 CT 配合物薄膜中 N-I 相转变可以发生在一些不连贯的确切的温度点, 而且非线性电学性质比体相材料更好。我们研究小组曾经报道过直接利用 LB 技术制备 TMB(3, 3', 5, 5'-Tetramethylbenzidine)和 C₁₈TCNQ(2-Octadecyl-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane)的 CT 配合物 LB 膜的方法^[3]。这种方法简单易行, 但是它和 LB-Doping 技术^[1, 4-12]一样都要求配合物或形成配合物的两种分子中至少有一种分子是具有双亲性的, 这就使得许多没有双亲性的配合物分子无法直接利用 LB 膜技术和 LB-Doping 法制备 CT 配合物薄膜。

本文通过硬脂酸(stearic Acid, 简称 SA)的夹带作用使没有双亲性的 CT 配合物 TMB·TCNQ 与 SA 同时转移到固体基底上, 形成混合 LB 膜(TCNQ: 7, 7, 8, 8-Tetracyanoquinodimethane)。我们可以根据不同需要来增减稀释分子 SA 的比例。当两者混合比例为 1:1 时, 混合 LB 膜中的基本单元与 TMB·C₁₈TCNQ LB 膜中的基本单元接近一致,

都含有一个 C₁₈碳氢长链、一个 TMB 分子和一个 TCNQ 分子。但是在混合 LB 膜中, SA 的碳氢长链和 TMB·TCNQ 是以物理方法混合, 而 TMB·C₁₈TCNQ LB 膜中, 碳氢长链是以共价键结合在 TCNQ 生色团上的。本文利用红外光谱、紫外-可见-近红外光谱、原子力显微镜研究了混合 LB 膜的结构、分子取向和表面形貌等, 并与 TMB·C₁₈TCNQ LB 膜和 LB-Doping 法制备的相应膜进行了比较。

1 实验部分

1.1 试剂

三氯甲烷(Chloroform, 分析纯)和无水乙醇(Ethanol, 分析纯)购自北京化工厂; TMB 购自 Sigma chemical Co; TCNQ 购自日本 Kankoh Shikiso Institute。硬脂酸(Stearic Acid, 简称 SA), 购自 Fluka chemical Co。以上试剂使用前均未经再次提纯。亚相和清洗基底所用的水均为去离子水再经过 2 次蒸馏得到的高纯水。

实验中所用的石英、CaF₂ 和单晶硅基底的清洗处理方法详见文献^[3]。

1.2 仪器及测试方法

紫外-可见-近红外分光光度计采用 PE Lambda 900; 透射和 80°掠角反射红外光谱图在德国布鲁克 IFS/66V 型红外光谱仪上得到, MCT 检测器, 扫描累加次数为 1 024 次; 小

收稿日期: 2007-02-01, 修订日期: 2007-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20273068, 90306001)资助

作者简介: 王一兵, 女, 1974 年生, 中国科学院长春应用化学研究所博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: hswang@ciac.jl.cn

角 X 射线衍射图是在日本理学电机公司生产的 D-Max 2000 型 X 射线衍射仪上得到的, 采用 Cu K α 作为辐射源, 衍射角 2θ 为 $1\sim 20^\circ$, 步长为 0.020 ; 原子力显微镜是在德国 MAD-ER 2000 型原子力仪上进行的, 室温下扫描。

1.3 混合 LB 膜的制备

准确配制 TCNQ, TMB 和 SA 的氯仿溶液, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将 TCNQ 和 TMB 氯仿溶液按体积比为 $1:1$ 混合, 混合溶液立即成紫红色, 说明在溶液中形成了 CT 配合物。然后将 TMB·TCNQ 和 SA 按摩尔比为 $1:1$, $1:2$, $1:3$ 混合, 混合溶液的颜色随加入 SA 比例的增加而逐渐变淡。

三种不同比例的混合 LB 膜的制备方法相同。用微量进样器将混合溶液铺展在高纯水亚相上, 等待 15 min 使溶剂完全挥发, 两个挡板以 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度匀速挤压机/液界面 Langmuir 膜, 直到膜压达到 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 在此膜压向下向固体基底上沉积 LB 膜。在沉积过程中, 采用垂直挂膜法, 基底上下提拉速度均为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 转移完第一层 LB 膜之后, 基底在空气中停留 60 min , 以后每次在空气中停留 20 min , 本次实验所制备的 LB 膜均为 Y 型膜。

2 结果与讨论

2.1 混合 LB 膜的紫外-可见-近红外光谱 (UV-Vis-NIR)

图 1 是沉积在石英基底上的摩尔比为 $1:1$ 的 13-层混合 LB 膜的 UV-Vis-NIR 光谱图。从图 1 可以看出, 550 nm 出现 1 个吸收峰, 它是由 TCNQ 内电荷转移激发引起的。在近红外区 1847 nm 处出现 1 个宽吸收带, 它是由 TMB·TCNQ 分子间电荷转移激发引起的, 是混合堆积的 CT 配合物的特征峰^[1, 3, 4, 6, 9]。这说明通过 SA 的夹带作用, 已成功地将没有双亲性的 CT 配合物 TMB·TCNQ 转移到固体基底上, 混合 LB 膜中的 CT 配合物是混合堆积排列的。TMB·TCNQ 在混合 LB 膜的特征宽吸收带的中心位置 1847 nm 与 TMB·C₁₈TCNQ LB 膜的特征宽吸收带的中心位置 (1536 nm)^[3] 相差 310 nm 左右, 说明碳氢长链与 TCNQ 生色团的连接对薄膜中 CT 配合物电子转移有较大影响。

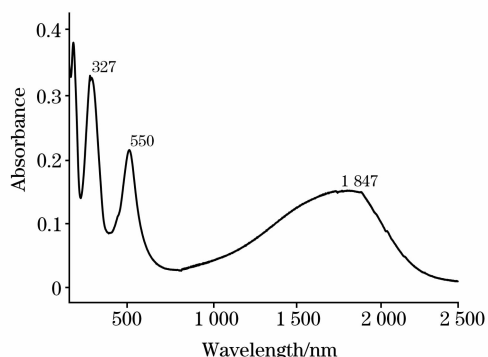


Fig. 1 UV-Vis-NIR spectrum of 13-layer mixed LB films of TMB·TCNQ and SA, molar ratio is $1:1$

2.2 混合 LB 膜的红外光谱 (FTIR)

2.2.1 红外光谱中吸收峰的归属

图 2a 和图 2b 中分别是沉积在 CaF₂ 和镀金玻璃基底上的摩尔比为 $1:1$ 的混合 LB 膜的透射和 80° 掠角反射红外光谱。在图 2a 中出现了组成混合 LB 膜的三种成分, SA, TCNQ 和 TMB 的特征吸收峰^[1, 3, 7, 9]。 3396 cm^{-1} 的吸收峰是 TMB 组分中 NH₂ 的对称伸缩振动峰, 2918 和 2851 cm^{-1} 的 2 个吸收峰分别是 SA 中碳氢长链的 CH₂ 反对称和对称伸缩振动峰, 2210 cm^{-1} 的吸收峰是 TCNQ 组分中 C \equiv N 的伸缩振动峰。比较图 2b 和图 2a, 可以看出, 在图 2b 中比图 2a 多出现 1 个 NH₂ 的反对称伸缩振动峰, 位置在 3499 cm^{-1} 处。图 3a 和图 3b 中分别是沉积在 CaF₂ 和镀金玻璃基底上的摩尔比为 $1:2$ 的混合 LB 膜的透射和 80° 掠角反射吸收红外光谱。从图 3 中可以看出, SA 和 TMB·TCNQ 的各个特征吸收峰也都出现了, 而且各吸收峰的频率与图 2a 和图 2b 中相对应的吸收峰的频率基本一致, 但是峰强度有所变化, 其中除了 SA 的 CH₂ 反对称和对称伸缩振动峰的强度增大之外, TMB 组分中 NH₂ 的反对称和对称伸缩振动峰以及 TCNQ 组分中 C \equiv N 的伸缩振动峰的强度都有所减弱。这与混合 LB 膜中 SA 比例增大的事实相一致。

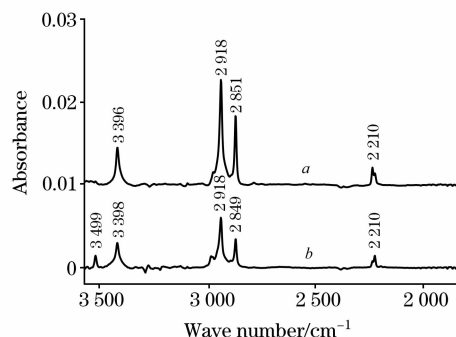


Fig. 2 IR transmission (a) and reflection-absorption (b) spectra of 5-layer mixed LB films of TMB·TCNQ and SA, molar ratio is $1:1$

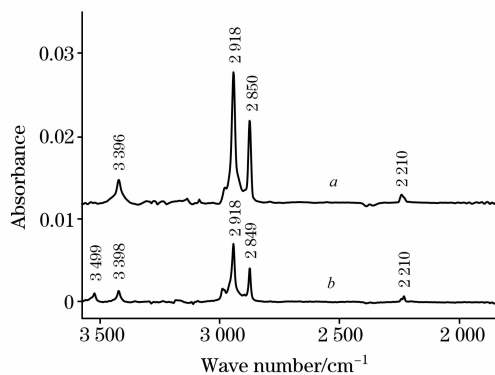


Fig. 3 IR transmission a and reflection-absorption b spectra of 5-layer mixed LB films of TMB·TCNQ and SA, molar ratio is $1:2$

判断是否形成 CT 配合物的另一重要依据是形成 CT 配合物前后 TMB·TCNQ 分子中各吸收峰的频率变化。比较

混合 LB 膜和中性 TMB 和 TCNQ 分子中的各吸收峰出现的位置, 就可以判断出在混合 LB 膜中是否存在电荷转移配合物。根据我们所做的 TCNQ 溴化钾压片红外光谱可知, 在中性 TCNQ 分子中 $C\equiv N$ 的伸缩振动峰出现在 $2\ 224\ \text{cm}^{-1}$ 处, 而在混合 LB 膜中 $C\equiv N$ 伸缩振动峰出现在 $2\ 210\ \text{cm}^{-1}$ 处, 此峰的频率向低频区移动了 14 个波数。在中性的 TMB 分子中 NH_2 的反对称和对称伸缩振动峰分别出现在 $3\ 429$ 和 $3\ 358\ \text{cm}^{-1}$, 而混合 LB 膜中的这 2 个峰分别出现在 $3\ 499$ 和 $3\ 398\ \text{cm}^{-1}$ 。相比较可以看出, 混合 LB 膜的 NH_2 的反对称伸缩振动峰向高频区移动了近 70 个波数, 对称伸缩振动峰也向高频区移动了 40 个波数。以上这些数据都说明, 混合 LB 膜中存在 TMB 和 TCNQ 形成的 CT 配合物。

2.2.2 电荷转移度 (Charge-Transfer Degree)

电荷转移度 (ρ) 与配合物的性质有密切关系。从给体分子 D 完全转移 1 个电子到受体分子 A 所形成的配合物 $D^+ A^-$ 是绝缘体, 但是, 如果电子是不完全转移, 则在配合物中可以形成部分填充的电子能带 (Partially filled electron energy bands), 形成的配合物 $D^{\delta+} A^{\delta-}$ 则有可能是导电的^[13]。所以确定电荷转移度是研究 CT 配合物的一项重要工作。对于确定含有 TCNQ 的 CT 配合物的电荷转移度, 红外光谱提供了一种简单有效的方法。根据形成电荷转移配合物前后的红外光谱中 $C\equiv N$ 的伸缩振动峰的频率变化可以计算出配合物的电荷转移度^[8, 9-11, 13], 电荷转移度 (ρ) = (中性分子的频率 - CT 配合物的频率) / (中性分子的频率 - 负离子的频率)。在混合 LB 膜中, 电荷转移度 (ρ) = $(2\ 224 - 2\ 210) / (2\ 224 - 2\ 184) = 0.35$ 。根据 ρ 值的大小可以将混合堆积排列的 CT 配合物分为两种, $\rho < 0.5$ 是准-中性配合物, $\rho > 0.5$ 是准-离子配合物。所以, 混合 LB 膜中的 CT 配合物是准中性配合物。

2.2.3 混合 LB 膜中的分子取向和构象

通过比较薄膜的透射和反射吸收红外光谱可以得到配合物薄膜中的分子取向信息。在红外透射光谱中, 入射光是沿着基底表面法线方向入射的, 因而其电矢量平行于基底平面, 所以只有跃迁偶极矩在基底平面方向有分量的振动才能被观测到。掠角反射红外光谱的入射光的入射角在 80° 左右, 造成入射光、反射光在界面发生相干加强与相干消失的现象。因而, 只有跃迁偶极矩在基底法线方向有分量的振动才可能被观察到。通过对比各个振动峰在两种光谱中的强度, 可以得到不同基团的取向信息^[14]。

比较图 2a 和图 2b 可以看出, NH_2 的反对称伸缩振动峰 ($3\ 499\ \text{cm}^{-1}$) 只出现在掠角反射红外光谱中, 而在透射红外光谱中却没有出现。这说明在 CaF_2 基底上 NH_2 的反对称伸缩振动跃迁矩在基底表面方向没有分量, 它的跃迁矩只能是垂直于基底表面。在含有 TMB 的配合物薄膜中, TMB 分子中 NH_2 的反对称和对称伸缩振动模式的跃迁矩是互相垂直的, 并且反对称伸缩模式的跃迁矩垂直于 TMB 的分子长轴^[15]。由此可以推断出, TMB 的分子长轴必然平行于基底表面, 而它的苯环平面则垂直于基底表面。根据 UV-Vis-NIR 光谱得出混合 LB 膜中的 CT 配合物是混合堆积排列的, 这种堆积形式要求电子给体和电子受体必须以面对面的方式

排列, 所以 CT 配合物中的电子受体 TCNQ 的苯环平面也必然垂直于基底表面。

我们还研究了混合 LB 膜中 SA 的取向和构象。在红外光谱中, CH_2 反对称和对称伸缩振动峰的频率对碳氢链的构象非常敏感, 当它们出现在低频区时, 碳氢链是高度有序的, 采用的是 Trans-zigzag 构象, 当它们向高频区移动时, 碳氢链的有序性下降, Gauche 构象增加, 所以它们很适合研究 SA 在混合 LB 膜中的构象^[7, 15]。比较 CH_2 反对称和对称伸缩振动峰在透射光谱和在掠角反射光谱中的强度还可以推断出碳氢长链在薄膜中的取向。在图 2a 中, 碳氢长链的 CH_2 的反对称和对称伸缩振动峰分别出现在 $2\ 918$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 可以推断出在混合 LB 膜中 SA 的碳氢长链是高度有序的, 采用 Trans-zagzig 构象。比较图 2a 和图 2b 中 $2\ 918$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰的强度, 可以看出在红外透射谱中的强度比在反射吸收谱中的强度大, 它们的强度之比分别为 $2\ 918_{\text{GIR}} / 2\ 918_{\text{T}} = 0.42$, $2\ 850_{\text{GIR}} / 2\ 850_{\text{T}} = 0.41$, 这些数据说明, 碳氢长链以一定的角度倾斜于基底表面。

2.3 混合 LB 膜小角 X 射线衍射研究 (Small Angle XRD)

图 4 是沉积在石英基底上的摩尔比为 1 : 1 的混合 LB 膜的小角 X 射线衍射图。在图 4 中, 在入射角 $2\theta = 1.83^\circ$ 和 2.13° 处出现两个衍射峰, 这两个峰可能由混合 LB 膜中相分离的 SA 和 TMB · TCNQ 分别引起。图 5 是图 4 中 2θ 从 2.5° 到 15° 区间的放大图, 并且经过 5 倍平均值法平滑。图 5

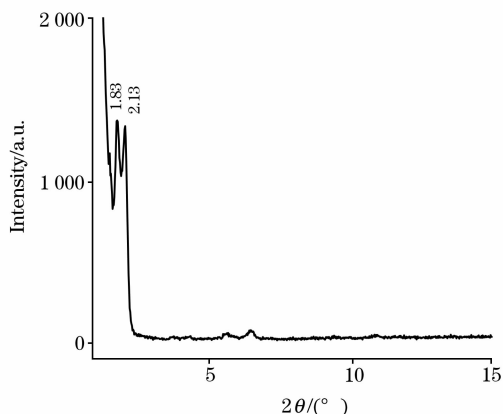


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of 13-layer mixed films of TMB · TCNQ and SA, molar ratio is 1 : 1

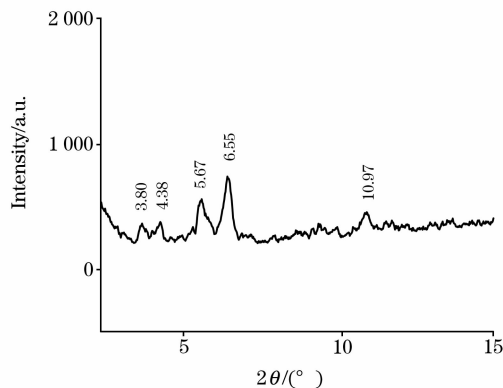


Fig. 5 Enlargement of $2.5^\circ \sim 15^\circ$ region in Fig. 4

中出现了 2θ 为 1.83° 峰的二、三、五级衍射峰, 位置分别在 $2\theta=3.80^\circ, 5.67^\circ, 10.97^\circ$, 2θ 为 2.13° 峰的二、三级衍射峰, 位置分别在 $2\theta=4.38^\circ$ 和 6.55° 。

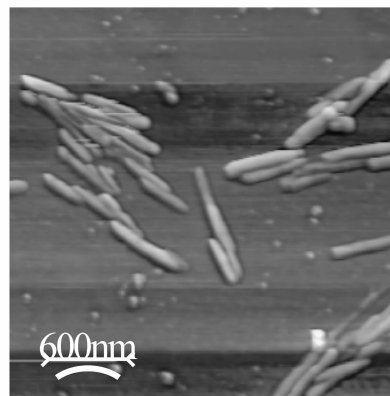
2.4 混合 LB 膜的原子力显微镜 (AFM) 图象

图 6(a) 和 6(b) 分别是沉积在单晶硅基底上的 1 层和 5 层摩尔比为 1:1 的混合 LB 的 AFM 照片。1 层混合 LB 膜的表面形貌是由许多堆积在基底表面上的纳米棒和分散在基底表面的粒子组成的, 纳米棒的长度在 $300\sim 700\text{ nm}$ 之间, 直径约为 $50\sim 60\text{ nm}$ 。与文献中纯硬脂酸的 AFM 图象比较, 纳米棒和粒子可能对应于配合物中 TMB·TCNQ 组分。5 层混合 LB 膜的表面形貌与 1 层膜的基本一致, 只是随着层数的增加堆积在基底上的纳米棒和粒子的数量有所增加。

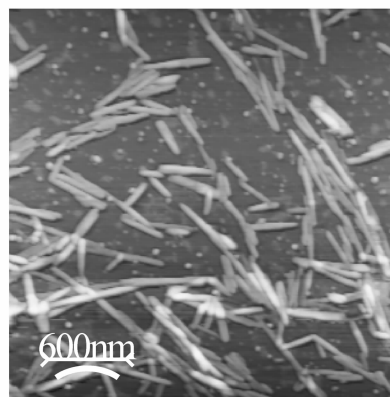
1 层摩尔比为 TMB·TCNQ:SA=1:2 的混合 LB 的 AFM 图象表明分散在基底上的纳米棒和粒子的数量明显比摩尔比为 1:1 的混合 LB 膜增多。这也说明纳米棒和粒子可能是配合物组分。

3 结 论

在混合 LB 膜的 UV-Vis-NIR 光谱中近红外区 $1\ 847\text{ nm}$ 出现宽吸收带, 说明混合 LB 膜中的 CT 配合物是混合堆积的。根据混合 LB 膜的红外光谱, 计算出电荷转移度为 0.35, CT 配合物中的给体和受体分子的苯环平面都垂直于基底表面。SA 的碳氢长链是高度有序的并且以一定角度倾斜于基底表面。小角 XRD 图中出现了入射角 $2\theta=1.83^\circ$ 的二、三、五级衍射峰和 $2\theta=2.13^\circ$ 的二、三级衍射峰, 这两组衍射峰可能分别是由混合 LB 膜中相分离的 SA 和 TMB·TCNQ 引起的。



(a)



(b)

Fig. 6 AFM images of (a) 1-layer (b) 5-layer mixed LB films of TMB·TCNQ and SA, molar ratio is 1:1

参 考 文 献

- [1] Wang Y, Nichogi K, Iyama K, et al. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101(33): 6367.
- [2] Ferraris J, Cowan D O, Walatka V J, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95: 948.
- [3] WANG Yi-bing, LU Fei, WANG Hai-shui, et al(王一兵, 卢 菲, 王海水, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等化学学报)*, 2006, 27(5): 935.
- [4] Cohen S R, Naaman R, Sagiv J. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90: 3054.
- [5] Dierker S B, Murray C A, Legrangr J D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 137: 453.
- [6] Rabe J P, Swalen J D, Rabolt J F. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86: 1601.
- [7] Wang Y, Nichogi K, Iyama K, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(43): 17232.
- [8] Wang Y, Nichogi K, Iyama K, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(43): 17238.
- [9] Wang Y, Nichogi K, Iyama K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(33): 6372.
- [10] Wang Y, Nichogi K, Iyama K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(33): 6379.
- [11] Umemura J, Takeda S, Hasegawa T, et al. *J. Mol. Struct.*, 1993, 297: 57.
- [12] SUN Xue-bai, ZHANG Xi-qing, DU Peng, et al(孙学柏, 张希清, 杜 鹏, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(1): 32.
- [13] WANG Hai-shui, WANG Yi-bing, XI Shi-quan(王海水, 王一兵, 席时权). *Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2004, 20(10): 1281.
- [14] ZHAO Bing, ZHANG Xi, XU Wei-qing, et al(赵 冰, 张 希, 徐蔚青, 等). *Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2000, 12(2): 77.
- [15] Wang H S, Ozaki Y, Langmuir, 2002, 18 (26): 10243.

Preparation and Structural Characterization of mixed LB Films of TMB • TCNQ and Stearic Acid

WANG Yi-bing, WU Wei-hong, LU Fei, WANG Hai-shui*, XI Shi-quan

Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

Abstract Mixed LB films of the CT complex of TMB • TCNQ and stearic acid (SA) were prepared. The structures, molecular orientation and morphology of the mixed LB films were characterized by IR, UV-Vis-NIR, XRD and AFM. Our results show that TMB • TCNQ could be deposited on solid substrates by mixing with SA. The complex is mixed-stack, and the degree of charge transfer is 0.35. The chromophore planes of both TCNQ and TMB are perpendicular to the substrate surface and the hydrocarbon chain of SA is inclined at an angle with respect to the substrate surface. There are two kinds of diffraction bands in the XRD spectra, and they probably arise from SA and TMB • TCNQ, respectively. The morphology of mono- and multilayer mixed LB films with molar ratio 1 : 1 consists of many nanorods and particles, and the amount of nanorods and particles increase with increasing the number of monolayers.

Keywords Charge-transfer complex; Mixed LB films; Preparation; Structural characterization

(Received Feb. 1, 2007; accepted Jun. 6, 2007)

* Corresponding author