

α -Fe₂O₃纳米微粒/硬脂酸交替L-B膜的结构表征

杨 钧* 彭笑刚^a 张 岩^a 李铁津^a

(吉林大学原子与分子物理研究所, ^a化学系, 长春 130023)

关键词: 纳米微粒 α -Fe₂O₃, L-B膜

纳米微粒 (NP) 是一个新的物质层次, 它具有一系列新异的物理、化学特性, 涉及到大块样品中所忽略的, 或根本不具有的基本物理、化学问题。用 NP 制造新型的人工功能材料具有广泛的潜在应用^[1,2]。一个有意义的挑战是能否对 NP 进行有序的组装。Zhao and Fendler等^[3]曾利用 Fe₃O₄ NP 进行有序组装的尝试。我们^[4]也在前期的初步研究中利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术对 7nm 的 α -Fe₂O₃ NP 进行了有序组装的探索, 获得了 α -Fe₂O₃ NP-硬脂酸交替 LB 多层膜 (FNSLF)。然而这种交替膜的有序情况还不十分清楚。有序表征工作目前还没有先例。本文报导了 FNSLF 的 FTIR 线性二向色性光谱, 并利用 X 射线衍射结果和红外光谱数据研究了 FNSLF 的有序构造。

1 实验

FNSLF 的制备过程已在文献^[4]中详细的报导了。本实验的红外光谱是在 Nicolet 5DX 上进行的。偏振光谱测试中使用了 PE 公司的光栅型-Ze Sn 偏振器和自制的样品和参比可同时自由转动定位的装置。

2 结果和讨论

利用 LB 方法将 α -Fe₂O₃ NP 与有机双亲性分子进行组装得到的 LB 膜的有序状态和 NP 对衬底的覆盖率需要得到证实。在前期的工作中 7nm 的 FNSLF 的 X 射线衍射结果已显示其相对应的双层周期长度为 16nm。然而, 有序结构还需进一步的详细证据, 二向色性红外光谱是一个很好的手段。图 1 是 FNSLF 7nm 的红外二向色性吸收光谱 (4000—1000cm⁻¹)。我们可以发现非常明显的线性二向色性。利用这些

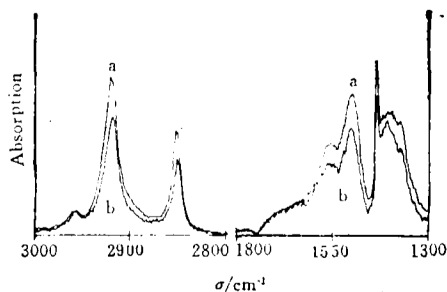


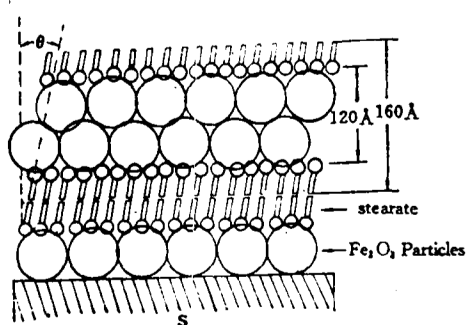
图1 FNSLF的线性二向色性FTIR光谱
Fig.1 FTIR linear dichroic spectra of FNSLF, The electric vector of the incidence is parallel to the dipping direction
a) incidence angle 0°, b) incidence angle 60°

线性二向色性光谱数据可以获得吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP 表面上的硬脂酸分子中各偶极矩的方向同法线的夹角, 进而获得该结构的有序状态和吸附情况的信息. Vandervyver 等^[5] 和 Umemura 等^[6] 已经发展了几种办法计算分子取向. 然而在他们的方法中, 膜的折射指数均近似为 1.5. 对本工作的这种无机有机交替膜折射指数引入的计算误差已大于实验误差. 为此我们在 Vandervyver 工作基础上, 利用 Kramers-Kronig 关系将吸收光谱和等效光学厚度数据经计算获得了该膜在 4000 到 1000 cm^{-1} 区间的折射指数 $n_f(\nu)$ 和消光系数 $K_f(\nu)$. 并由此修改了 Vandervyver 的非简并理论表达, 我们得到的公式是

$$\frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} K_f(\nu, i \neq 0) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} K_f(\nu, i = 0) d\nu} = \frac{n_s(1+n_s)}{\cos\gamma + n_s \cos\psi} \left\{ \frac{2\sin i}{\langle\langle \cos^2\phi \rangle\rangle n_s^2(\nu)} + \frac{\cos i \cos\psi}{n_s} \right\}$$

这里 n_s 是衬底的折射指数, i 是入射角, ψ 是折射角, 由测得的光谱和由光谱计算的 $n_f(\nu)$ 和 $K_f(\nu)$ 可以计算各吸收谱带对应的跃迁矩的方向与膜法向的夹角. 同时利用 CH_2 伸缩和剪式振动与分子脂链轴的正交关系, 由 $\cos^2\phi_{y,as} + \cos^2\phi_{y,s} + \cos^2\theta = 1$ 和 $\theta = \pi/2 - \phi_s$ 计算获得分子脂链轴与膜法线的夹角 θ . 取向计算结果显示, 硬脂酸分子脂链轴的取向从 CH_2 对称及反对称伸缩带和从 CH_2 剪式振动得到的结果基本相同均为 $31^\circ \pm 5^\circ$. 这说明平均的看, 硬脂酸是以 31° 角吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP 表面上. 硬脂酸分子的长约为 2.5nm, 而倾斜以后双层约为 4nm. 双层 NP 在堆砌过程中, 可能以六角密集结构堆积, 如以此堆积模式计算, 双层 NP 的法向等效厚度约为 12nm. 这种推测与 X 光得到的交替双层 16nm 的结果是一致的.

另一方面从图 1 中我们可以看到在 1800—1300 cm^{-1} 区间, 没有发现自由羧基团 COOH 的吸收带存在, 而在 1590 cm^{-1} 处和 1529 cm^{-1} 处分别发现了两个吸收带, 根据 Yang 等人^[7] 的报导和对原子序数引起 COOR 谱带的欧文-威廉斯移动^[8] 的分析, 我们已确认这两个谱带是 $\text{COO}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ NP 的吸收. 据此可以认为在 FNSLF 膜中, 不存在自由羧酸 COOH . 也就是说所有硬脂酸分子都键合在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP 上了. COO^- 的取向结果为 $\phi(\text{COO}^- \text{ 对称}) = 56^\circ$, $\phi(\text{COO}^- \text{ 反对称}) = 54^\circ$, 这说明分子的极性头近似球对称的吸附到 NP 上, 而分子主轴是有序排列的. 因而, 我们推算 7nm $\alpha\text{-FeO}$ NP 对衬底的覆盖率约为 90%. 且以有序的双层六角密堆积方式排列在交替膜中.



另外在 1300—1150 cm^{-1} 区间, 我们已经看到 CH_2 摇摆振动的锯齿状带序. 这一部分工作将另文报导. 这说明 CH_2 的反式共平面 (锯齿排列) 结构的存在. 这是硬脂酸有序排列的主要证据^[9], 也说明在交替结构中, NP 也处于有序的二维排列中.

根据这一研究结果, 我们推测了该交替膜的有序排列结构 (如左图). 这个结构说明利用 LB 方法可以把 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP 有序的组装在有机介质中. 这可能是一种三维的准超晶格结构.

参 考 文 献

- 1 Watzke H J, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91: 854
- 2 Fendler J H. *Chem. Rev.*, 1987, 87: 877
- 3 Zhao X K, Xu S, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 2573
- 4 Peng X G, Zhang Y, Yang J, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1992, 96: 3412
- 5 Vgndevyver M, Barraud A, *et al.* *J. Collid Interface Sci.*, 1982, 85: 571
- 6 Umemura J, Kimura F, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 62
- 7 Yang K Z, *et al.* *Thin Solid Films*, 1989, 178: 341
- 8 Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed. New York, Wiley & Sons Publisher Press, 1986. 256
- 9 Kamata T, Kato A, *et al.* *Langmuir*, 1992, 8: 1150

STRUCTURE STUDY ON NANOPARTICULATE α -Fe₂O₃ STEARATE ALTERNATING LANGMUIR-BLODGETT FILMS USING FTIR SPECTRA

Yang Jun* Peng Xiaogang* Zhang Yan* Li Tiejin*

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, aDepartment of Chemistry,
Jilin University, Changchun 130023, P. R. of China*)

ABSTRACT

We reported in this paper FTIR linear dichroic spectroscopy and anisotropic properties of the nanoparticulate α -Fe₂O₃-stearate alternating Langmuir-Blodgett films (Fe₂O₃-St LB films) a new inorganic-organic quantum superlattice system. A new method fitted to inorganic-organic alternating films is used to study the molecular orientation and discuss the order arrangement of the nanoparticles in the films. The the results show that a configuration of stearate ions bound to the surface of the nanoparticles, COO⁻ group are spherically bound to the surface of the nanoparticles, the hydrocarbon chains are almost perpendicular($31^{\circ} \pm 5^{\circ}$) to the substrate (7nm-Fe₂O₃-St LB films). The orientation of hydrocarbon chains and CH₂ scissors vibration show the existence of trans-zigzag planar structure for C—C broken bone of the hydrocarbon chains, which is related to high-order structure of the alternate films.

Keywords: Nano-meter particle, α -Fe₂O₃, LB film