

银纳米粒子自组装复合 LB 膜的结构与性质

郭立俊, 邢 前, 刘秀莲, 黄亚彬, 莫育俊

河南大学物理与信息光电子学院, 河南 开封 475001

摘 要 纳米粒子的自组装和有序组装膜的结构与性质近年来受到了人们的广泛关注, 纳米粒子的表面结构与性质对其组装成的有序膜的结构与性质有直接的影响。文章报道了利用自组装技术制备的银纳米粒子与双亲有机分子的单层和多层复合 LB 膜, 通过吸收光谱和表面增强拉曼光谱研究了银纳米粒子与吸附分子间的相互作用, 探讨了复合膜的成膜特性及银纳米粒子的拉曼增强特性。十八胺/银粒子复合 LB 膜的吸收光谱及拉曼光谱显示, 十八胺分子与银纳米粒子表面的活位通过 NH_2 中的氮原子以复合体的形式结合; 同时, 在激发光的作用下复合体可能存在光催化过程。根据银粒子复合 LB 膜的实验结果, 十八胺和十八酸之间的反应产物在复合膜中起空间位阻作用, 与银粒子表面的相互作用较弱。

主题词 纳米粒子; 自组装; LB 膜; 表面增强拉曼散射

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)05-0726-04

引 言

纳米粒子的自组装和有序组装膜的结构与性质近年来受到了人们的广泛关注, 特别是将粒径分布很小的金属纳米粒子或半导体纳米粒子组装为有序的超晶格及其光电性能的研究更是激起了人们的极大兴趣, 为人们通过控制纳米粒子的尺寸或粒子间的距离研究固体复合膜的光电性能提供了可能^[1-4]。Collier 等研究了不同粒径和不同间距的银纳米量子点 LB 膜的光学性能^[5], 通过调节粒子间距, 实现了绝缘体-金属导体的转变, 且这种转变是可逆的; Braun 等^[6]通过将银纳米粒子组装到 DNA 的碱基对上从而获得了纳米导线。这些研究结果对量子理论、微电子学的发展以及微电子器件的开发无疑都具有重大的意义。

表面增强拉曼散射(SERS)对于吸附于适当粗糙的 Ag, Au 等衬底材料表面分子的拉曼信号有百万倍的增强, 该技术具有获得吸附于单个纳米粒子表面上单个分子拉曼光谱的能力^[7], 现已广泛应用于表面界面分析、痕量分析、生物物理、光催化等领域。金属纳米溶胶因其高的增强因子和方便的制备方法在 SERS 中起着特殊的作用, 它为利用 SERS 研究金属纳米粒子表面的结构与性质及其他相关性质提供了可能。而利用金属纳米粒子与有机分子的某一官能团间较强的相互作用, 可以获得金属纳米粒子的自组装复合膜。人们利用这种方法获得了具有良好拉曼增强特性的 SERS 衬底^[8]。通过自组装和有序组装技术将具有拉曼增强活性的金属纳

米粒子与适当的成膜分子组装成复合 LB 膜, 可以利用 SERS 等手段研究复合膜结构的形成规律、成膜分子在金属纳米粒子表面的取向、成膜分子之间的相互作用以及表面增强拉曼效应产生的机制等, 所有这些都为基于这类复合体系发展纳米电子学原器件等技术应用提供重要信息。

纳米粒子的表面结构与性质对其组装成的有序膜的结构与性质有直接的影响, 纳米粒子有序组装膜作为非常有前途的光电功能结构材料, 其成膜特性以及纳米粒子表面与分子膜的相互作用仍然是人们关注的课题。本文利用自组装和有序组装的方法获得了银纳米粒子-有机分子有序复合体系, 利用 SERS 等技术研究了银纳米粒子的表面结构对分子在表面的取向及相邻分子之间的相互作用的影响。

1 实 验

1.1 纳米银胶的制备

取 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 水溶液 500 mL, 加热到 100°C , 将 1% 的柠檬酸三钠水溶液 10 mL 逐滴加入上述溶液中, 同时搅拌 30~60 min, 可得到棕灰色的银胶, 其吸收峰在 420 nm 附近, 透射电镜照片显示, 银纳米粒子的平均粒径为 60 nm^[9]。

1.2 LB 复合膜的制备

银胶体系中银纳米粒子表面带有一定的负电荷, 为了实现复合体系的自组装, 我们以纳米银胶作亚相, pH 值为 6.5; 选择十八胺作为成膜分子, 其中的 NH_2 基团与银粒子

收稿日期: 2004-01-13, 修订日期: 2004-04-21

基金项目: 河南省科技厅自然科学基金、教育厅自然科学基金和河南大学重点基金资助项目

作者简介: 郭立俊, 1965 年生, 河南大学物理与信息光电子学院副教授, 博士

之间有较强的相互作用,同时十八胺在水中呈现正电性,通过银粒子的自组装和十八胺分子的有序组装我们获得了单层和多层的十八胺/银复合 LB 膜体系。为了研究分子之间及分子与银粒子之间的相互作用,用同样的方法,我们制备了十八胺和十八酸(2:1)-银粒子复合体的 LB 膜。组装过程在法国产 LB 105 拉膜机上完成,图 1 为压膜过程中的 π -A 曲线。

样品的吸收光谱测试在英国 UNICOM 公司生产的 He λ ios 紫外-可见吸收光谱仪上完成,扫描步长 1 nm。拉曼光谱测试在 Jobin-Yvon U1000 拉曼光谱仪上完成,以 Ar $^+$ 激光器为激光光源,采用背散射配置,系统的分辨率 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

图 1 为以银胶作为亚相,分别以十八胺(OA)和十八胺/十八酸(SO)作为成膜分子的 π -A 曲线。图 2 为 5 层(a)和 10 层(b)十八胺-银粒子复合膜的吸收光谱。可以看出银的等离子体吸收峰仍位于 416 nm 附近(实验中所用银胶的吸收谱显示,银粒子的等离子体共振吸收峰位于 416 nm 左右),同时在 504 nm 处又出现了一个新的吸收带,这一吸收带对应于十八胺-银粒子的复合体吸收^[10],说明银粒子与十八胺分子之间存在着较强的相互作用,同时其峰位的进一步蓝移也说明银粒子-十八胺分子复合体的界面结构和性质不同于水相

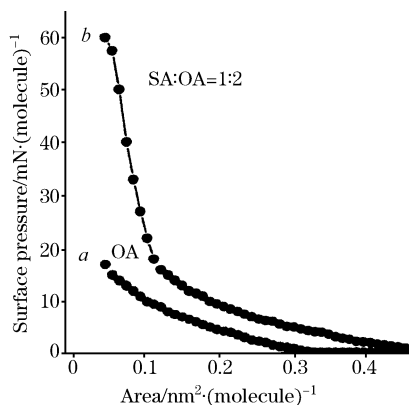


Fig. 1 The π -A curve of adsorbate/Ag complex LB film
a, OA/Ag; b, SO/Ag

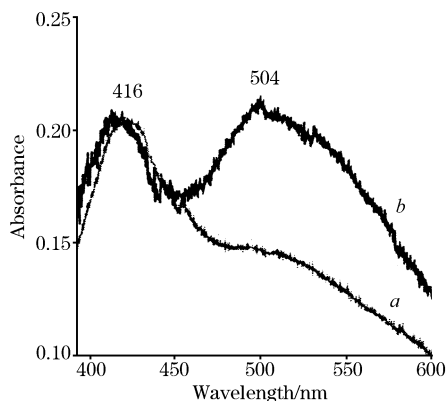


Fig. 2 The absorption spectra of OA/Ag LB films
a, 5 layers; b, 10 layers

和非水相中银粒子复合物的结构和性质^[11]。银纳米粒子的表面结构和性质在自组装过程中起着重要作用,它决定着复合膜的成膜特性以及复合膜其他光电性质。

图 3 和图 4 分别为十八胺-银粒子复合 LB 膜不同层的表面增强拉曼光谱。在低频区,位于 230 cm^{-1} 附近的拉曼振动带为 Ag-N 的特征振动^[12],该振动带的强度随层数的增加有所增强,说明十八胺是通过 NH_2 基团与银粒子相互作用,而且可能发生电荷转移。另外银-胺之间还存在静电相互作用,由于银粒子的尺寸远大于十八胺的横向尺寸,在十八胺分子的自组装过程中可能有较多的分子吸附于银表面。为了保持这种电平衡,会导致多层银粒子的吸附,因而从宏观上看这种复合膜的均匀性稍差。

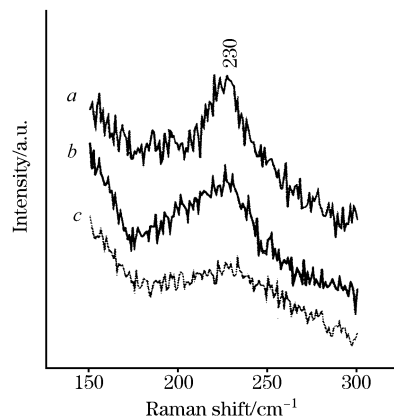


Fig. 3 The SERS spectra of OA/Ag complex film with different layers at lower wave number
a, 10 layers; b, 5 layers; c, 1 layer

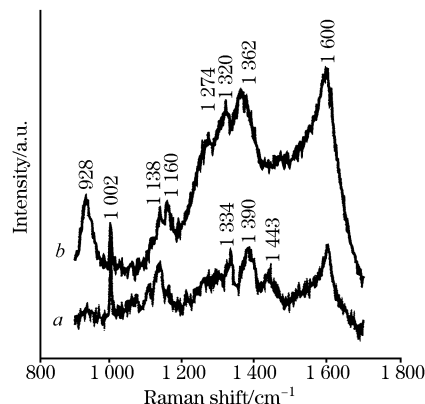


Fig. 4 The SERS spectra of OA/Ag complex film with different layers at higher wave number
a, 5 layers; b, 1 layer

在 800~1 800 cm^{-1} 之间单层复合 LB 膜(见图 4b)的 SERS 谱中,位于 1 600 cm^{-1} 处的振动带归属为对称的 NH_2 变形,1 160 cm^{-1} 归属为 NH_2 面内摇摆,而位于 1 002 cm^{-1} 处的尖峰则属于 C-N 伸缩振动;926 cm^{-1} 带对应于末端 CH_3 面内摇摆+C-C 伸缩+C-C-C 变形,1 138 cm^{-1} 为 C-C 伸缩,1 274 和 1 320 cm^{-1} 分别对应不同振动频率的

CH₂ 扭转-面内摇摆, 1 362 cm⁻¹ 归属于甲基对称的 HCH 变形。而在图 4a 中, CH₂ 扭转-面内摇摆及甲基和亚甲基面内 HCH 变形振动较图 4b 有不同程度的位移, 说明层与层之间存在着某种耦合作用。

为了研究银纳米粒子与不同成膜分子的相互作用并改善成膜特性, 我们选择了十八酸(SA)和十八胺(OA)作为成膜分子, 二者的比例为 1:2(简称 SO)。由于这两种分子在亚相中分别呈现酸、碱性, 因而在铺膜过程中二者会发生化学反应而生成氨基酸, 这样实际的成膜分子则是十八胺与氨基酸, 其中氨基酸起到空间位阻的作用。由于单位面积内呈正电性的十八胺分子的相对减少, 自组装到胺基上的银粒子数量会明显减少, 从而可能获得比较均匀的复合 LB 膜。从图 1b 的 π -A 曲线可以看出, 复合 LB 膜具有很好的成膜特性, 实际所得到的复合膜宏观上较单纯以十八胺作成膜分子所得的复合膜有较好的均匀性。

图 5(a, b) 分别为 21 层 SO/银粒子复合 LB 膜和 5 层十八胺/银粒子 LB 复合膜的吸收光谱(未归一化), 作归一化处理后可以看见, a 中波长方向位于 510 nm 左右的新吸收带强度明显弱于 b 中位于 504 nm 处十八胺/银的复合体吸收带强度, 一方面说明参与成膜的十八胺分子相对减少, 同时也说明 OA 和 SA 反应所生成的氨基酸与银粒子表面的作用比较弱, 氨基酸在复合 LB 膜中只起到空间位阻的作用。

图 6 为 21 层 SO(1:2)/银粒子复合 LB 膜的表面增强拉曼光谱, 相对于十八胺/银复合膜的 SERS 谱, 图中的拉曼振

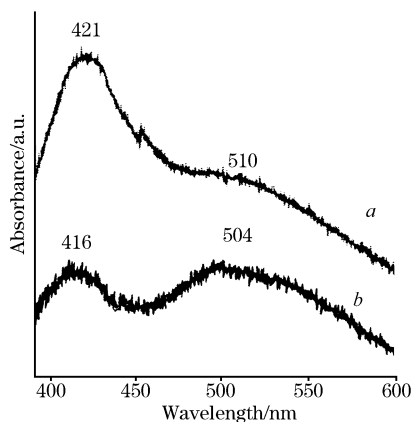


Fig. 5 The absorption spectra of SO/Ag complex with
a, 21 layers; b 5 layers

动带分布相对较宽, 位于 1 598 cm⁻¹ 附近的拉曼振动带仍归属于 NH₂ 的变形振动, 而位于 1 398 cm⁻¹ 附近的振动带强度相对增强, 说明除了 CH₂ 扭转-面内摇摆和甲基对称的 HCH 变形发生振动耦合外, 还存在 CO₂⁻ 对称伸缩的贡献。

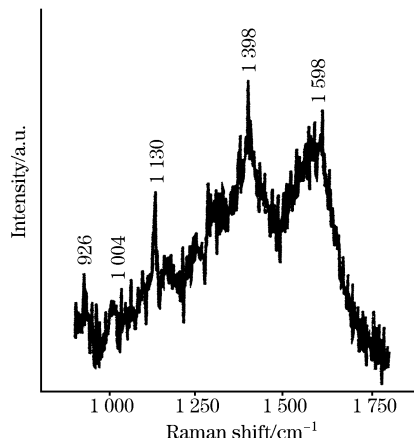


Fig. 6 The SERS spectrum of SO/Ag complex films with 21 layers

另外, 在拉曼光谱测量过程中, 我们发现某些拉曼振动带的强度随激发光照射时间存在明显的衰减过程, 这一过程是否与银纳米粒子表面的催化性质有关而引起复合膜的某种光化学反应目前尚不清楚, 因此有必要对复合 LB 膜有关结构和性质进行细致的研究。

3 结 论

以纳米银胶作亚相, 以十八胺及十八胺与十八酸作为成膜分子, 通过自组装和人工组装的方法成功地获得了单层/多层成膜分子-银纳米粒子的复合 LB 膜。十八胺/银粒子复合 LB 膜的吸收光谱及拉曼光谱显示, 十八胺分子与银纳米粒子表面的活位通过 NH₂ 中的氮原子以复合体的形式结合; 同时, 在激发光的作用下复合体可能存在光催化过程。根据 SO/银粒子复合 LB 膜的实验结果, OA 和 SA 之间的反应产物在复合膜中起空间位阻作用, 它与银粒子表面的相互作用较弱, 在拉曼谱中除了位于 1 390 cm⁻¹ 附近的振动带有 CO₂⁻ 的贡献外, 其他谱带仍主要来源于十八胺相应的振动。

参 考 文 献

- [1] Herron N, Calabrese J C, Wang Y et al. *Science*, 1993, 259: 1426.
- [2] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. *Science*, 1995, 270: 1335.
- [3] Andres R P et al. *Science*, 1996, 273: 1690.
- [4] Freeman R G, Grabar K C, Natan M J et al. *Science*, 1995, 267: 1629.
- [5] Collier C P, Saykally R J, Heath J R et al. *Science*, 1997, 277: 1978.
- [6] Braun E, Eichen Y, Ben-Yoseph G et al. *Nature*, 1998, 391: 775.
- [7] Shuming N, Emory S R. *Science*, 1997, 275: 1102.
- [8] Chumanov G, Sokolov K, Cotton T M et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 9466.
- [9] GUO Li-jun, ZHANG Xing-tang, DU Zu-liang et al(郭立俊, 张兴堂, 杜祖亮等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(1): 16.
- [10] Fang Y. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108: 4315.
- [11] GUO Lijun, YU Juanjuan, MO Yujun et al. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45: 1464.
- [12] Hildebrandt P, Stockburger M. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 5935.

The Structure and Properties of Self-Assembly Complex LB Films of Silver Nanoparticles

GUO Li-jun, XING Qian, LIU Xiu-lian, HUANG Ya-bin, MO Yu-jun
Physics Department of Henan University, Kaifeng 475001, China

Abstract The structure and properties of Ag self-assembly films have attracted much attention in the past decade, which are to a large extent influenced by the structure and properties of the nanoparticles. In the present work, the single-layer and multi-layer complex films of silver nanoparticles and their absorbates were fabricated by using self-assembly technique. The interaction of silver nanoparticle and its absorbate was studied using absorption spectroscopy and surface enhanced Raman scattering spectroscopy. The Raman enhanced properties of silver nanoparticles, and the structure and properties of the complex films were also investigated. The experimental results indicate that the interaction of octadecyl amic (OA) and silver nanoparticle takes place *via* the NH_2 substitute and the active site on Ag, and there might exist photocatalysis under the laser excitation. In addition, the product from octadecyl amic and stearic acid(SA) has a weak interaction with silver nanoparticle, which mainly takes place as spatial encumbrance in the self-assembly complex film.

Keywords Nanoparticle; Self-assembly; LB film; SERS

(Received Jan. 13, 2004; accepted Apr. 21, 2004)