酞菁化合物LB单分子膜的SERRS

周宇清* 乔铁成 王新平 陈文启 席时权

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

赵永年 崔启良 李冬妹 邹广田

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023)

关键词: LB膜 SERRS 酞菁化合物

酞菁类化合物具有优良的光电特性, 选择适当的取代侧链可得到稳定的LB成膜材料, 可望在微电子器件等方面获得重要的应用^[1-3]。本工作观测了四-4-(2,4-二特戊基苯氧基)酞菁铜 ($\text{CuPc}(\text{Dt-PP})_4$) 在银岛膜上的LB单分子层的表面增强共振拉曼散射(SERRS)光谱。比较其固体粉末的共振拉曼散射(RRS)光谱, 讨论了酞菁铜分子大环在载片表面的取向及其可能的原因。

1 实验

$\text{CuPc}(\text{Dt-PP})_4$ 样品由陈文启等^[4]合成, 经元素分析、IR、NMR、色谱等研究确认其结构如图1所示。银岛膜用真空蒸镀法制备在玻璃载片上。用同时蒸镀在铜网上的银膜的透射电

图1 $\text{CuPc}(\text{Dt-PP})_4$
Fig.1 $\text{CuPc}(\text{Dt-PP})_4$

图2 π -A 曲线
Fig.2 π -A isotherm for $\text{CuPc}(\text{Dt-PP})_4$

镜照片测得银颗粒直径约为25.0 nm, 分布均匀。镀银载片经亲水处理后作为LB膜转移的基底。LB单分子层用吉林大学研制的JC-1型膜天平拉制。亚相为去离子水, 经四次蒸馏, 将CuPc(Dt-PP)₄溶于氯仿中, 浓度为0.1 mg·ml⁻¹, 在亚相液面上铺展, 其 π -A曲线见图2。制备LB膜的转移膜压30 mN·m⁻¹, pH=5.5, 转移比约为1。固体粉末的RRS谱和LB单分子膜的SERRS光谱用Spex1403双单色器激光拉曼光谱仪测得, 激发线为Kr⁺激光器的647.1 nm, 输出功率200 mW, 狭缝宽度300 μ m, 扫描步长1 cm⁻¹。

2 结果与讨论

由CuPc(Dt-PP)₄紫外可见光谱的研究^[5]可知, 酞菁环 π - π^* 跃迁的Q带有两个吸收峰, 位于680 nm和625 nm, 分别相应于单体和二聚体。

图3 CuPc(Dt-PP)₄的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of CuPc(Dt-PP)₄.
top, RRS of the solid powder
bottom, SERRS of the LB
monolayer

我们选取647.1 nm作激发线, 与大环的电子跃迁耦合, 因而共振拉曼光谱主要来自大环的面内振动模式^[6]。实验表明, 尽管我们的LB膜只是单分子层, 仍观测到较强的SERRS谱峰(图3)。普遍认为酞菁类化合物的LB膜在载片上以酞菁大环面垂直或倾斜取向^[7]。由金属表面吸附分子的位置对称性分析可知, 与非吸附分子酞菁环的对称性(D_{4h})相比, 吸附分子环平面垂直取向时其对称性降低为 C_{2v} , 导致Raman活性的 E_g 分裂为一维的 A_2 和 B_2 两个振动模, 即该类振动模式简并消除。因而, 这样的表面吸附分子与非吸附分子的振动光谱将有明显差异。而比较CuPc(Dt-PP)₄粉末样品与LB膜的拉曼光谱, 二者基本相同。可以认为在我们的LB单分子层中, CuPc(Dt-PP)₄分子吸附于载片后, 环面的 C_4 轴没有破坏, 仍保持较高的对称性 C_{4v} 。非吸附分

子 E_g 振动模仍保持二重简并为 E 模, 不发生谱线分裂。 π -A曲线与偏振UV-VIS光谱的结果^[5]与此一致。可以认为酞菁环平面的取向应是平行于载片的, 而非垂直或倾斜。

LB膜SERRS的1532 cm⁻¹与固体样品RRS的1538 cm⁻¹峰来自与中心金属原子成键的吡咯C-N伸缩振动, 该峰对中心离子非常敏感。6 cm⁻¹的红移, 可能是Cu原子与表面Ag原子置换, 或者N直接与Ag表面作用使C-N键减弱所致。注意到在LB膜的SERRS中明显可见235 cm⁻¹的小峰, 在粉末样品的光谱中是没有的。该峰可能是吸附于载片后产生的Ag-N振动, 或者Cu-N的面外振动被SERS效应增强。这两者均为垂直于环面的振动模式, 根据SERS原理只有当环平面平行于银岛膜载片时才可能出现。

CuPc(Dt-PP)₄LB膜分子以环面平行而不垂直载片取向的原因, 可能是其取代侧链二特戊基苯氧基(Dt-PP)较长脂肪链更具空间效应, 而苯氧基中的氧具有类醚的特性, 与脂肪链相比易吸附于亚相和亲水的载片表面, 且整个分子又是对称取代的, 更有利于使酞菁环平躺在表面。Diella等^[8]关于对称取代四枯苯氧基酞菁铜LB膜的研究也有类似的结果。

参 考 文 献

- 1 Arishima K, Hiratsuka K, Tate A, *et al.* *A ppl. Phys. Lett.*, 1982, 40, 279
- 2 Honeybourne C L, Ewen R J, Hill C A S, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, 80, 851
- 3 Carter F L. *Molecular Electronic Devices*, New York, Marcel Dekker Inc., 1982, 196
- 4 李亚君, 庞小敏, 陈文启等. *应用化学*, 1991, 8(2):52
- 5 乔铁成, 周宇清, 席时权等. *应用化学* (待发表)
- 6 Aroca R, Guhthakurta-Ghosh U. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7681
- 7 Cook M J, Dunn A J, Daniel M F, *et al.* *Thin Solid Films*, 1988, 159, 395
- 8 Diella D P, Barger W R, Snow A W, *et al.* *Thin Solid Films*, 1985, 133, 207

SERRS OF PHTHALOCYANINE DERIVATIVES LB MONOLAYER

Zhou Yuqing* Qiao Tiecheng Wang Xinping Chen Wenqi Xi Shiquan
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Zhao Yongnian Cui Qiliang Li Dongmei Zou Guangtian
(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023)

ABSTRACT

SERRS of copper tetrakis(2,4-ditert-penthyl phenoxy) Phthalocyanine LB monolayer on Ag island film and RRS of the compound in solid state have been obtained. On comparison between the spectra, it is proposed that the macrocycle of the molecule on the Ag substrate is oriented parallel to the surface.

Keywords: LB film, SERS, Phthalocyanine derivatives