10,12-双炔廿三酸镉盐LB膜的FT-IR光谱

汤大新* 董奎娟 王 卉 白玉白 李丽华 李铁津

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023)

(吉林大学化学系)

关键词: 10,12-双炔廿三酸镉盐 LB膜分子取向 热稳定性

近年来, 由于LB膜在功能器件中(如光电子器件, 微型电池、低维半导体、热释电探测器等)显示出了令人兴奋的应用前景^[1,2], 因此有越来越多的人致力于LB膜的研究工作。其中对LB膜的成膜质量的评价, 特别是LB膜的分子取向问题, 是一个非常引人关注的问题。此外, 对于碳原子数大于20, 熔点小于45℃的系列双炔酸($R-C\equiv C-C\equiv C-R'$)可以利用LB技术制备多层膜。这类LB膜在紫外光或电子束的作用下可以迅速发生聚合。利用这种性质可以进行高分辨光刻研究。本文利用Vandevyver等人提出的理论^[5], 通过对LB膜的线性双色红外光谱研究, 确定了我们自己制备的10,12-双炔廿三酸镉盐LB膜的分子取向, 同时也对它的热稳定性作了研究。

1 实验

我们自己合成了10,12-双炔廿三酸镉盐, 由于这种化合物长期放置会出现少量聚合物, 因此, 经过一段时间后, 要进行重新结晶, 使其纯化。DSC测量表明, 该化合物熔点为54—55℃。

使用自制LB膜机制膜。室温下, 在 $CdCl_2$ 亚相上铺展成单分子膜, 自动记录 $\pi-A$ 曲线。槽面积为 $12.8 \times 41.3 \text{ cm}^2$, $CdCl_2$ 亚相浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH值为6.02, 滴加 $80 \mu\text{l}$ 的 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双炔酸氯仿溶液, 扩散—挥发10min后推膜。仪器参数为: 挡板推进速度: $0.94 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$; 挂膜压力为 $20.24 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$; 挂膜速度: $0.3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (上升), $0.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (下降)。

在红外透射光谱测量时, 利用 CaF_2 片作为衬底, 所用仪器为Nicolet公司5DX FT-IR光谱仪, 扫描次数为2500。测量前先利用干燥氮气对光学台进行吹扫。分子取向研究采用偏振光谱法, 红外偏振器光谱测量采用Perkin-Elmer公司光栅偏振器。热稳定性研究直接利用常规透射光谱测量法, 样品加热装置和温控仪均为自制, 精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。所研究10,12-双炔廿三酸镉盐LB膜由30个单分子层构成。

2 结果与讨论

2.1 分子取向的表征

LB膜分子排列或取向, 可以通过红外光谱所观察到的分子吸收的二向色性分析来获得。

1990-11-01收到初稿, 1991-02-14收到修改稿。 国家自然科学基金资助项目

利用红外偏振片, 先测得 $\beta(i) = \alpha(i)/\alpha(o)$, 其中 $\alpha(i)$ 和 $\alpha(o)$ 分别代表透过 LB 膜 并与膜表面的法线方向 N 成 i 和零度角的线性红外偏振光的吸收率。若假定 ϕ 为 LB 膜法线方向 N 与分子非简并跃迁偶极矩所呈的角度, 则理论分析表明^[5], $\beta(i)$ 值和分子跃迁矩与膜法向 N 间的取向平均值 $\langle \lg^2 \phi \rangle$ 相关。假定 LB 膜对红外线吸收很弱, LB 膜厚度与入射波长相比很小, 并且衬底材料的折射指数不是很大, 则有如下简化表达式^[5]:

$$\beta(i) = \frac{n_s(1+n_s)}{\cos(r) + n_s \cos(i)} \times \left\{ \frac{2}{\langle \lg^2 \phi \rangle} \frac{\sin^2(i)}{n_F^2} + \frac{\cos(i) \cos(r)}{n_s} \right\} \quad (1)$$

其中, n_F 为 LB 膜的折射率, 通常选 $n_F = 1.5$, n_s 为基片折射率, 根据 Snell 折射定律有: $\sin(r) = \sin(i)/n_s$, i 为入射角, r 为折射角, 在我们的实验中, 我们以 CaF_2 作为 LB 膜衬底的基片。入射角 $i = 60^\circ$ 和 0° 。

图 1 是 10,12-双炔廿三酸镉盐 LB 膜的偏振红外光谱, 其中 (a) 为入射光偏振方向与 LB 膜表面平行时的光谱, (b) 为入射光偏振方向与 LB 膜法线方向成 60° 时的红外光谱, 其中 2919 cm^{-1} 谱带和 2851 cm^{-1} 谱带分别归属为 CH_2 的反对称和对称伸展振动, $1540\text{--}1529 \text{ cm}^{-1}$ 谱带和 1407 cm^{-1} 谱带分别归属为 COO^- 的反对称与对称伸展振动, 1466 cm^{-1} 谱带归属为

表1 10,12-双炔廿三酸镉盐LB膜主要谱带归属及其取向

Table 1 The assignment and orientation angles of major bands in LB film of Cd salt of 10,12-tricosadiynoic acid

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	归属	$\phi/^\circ$
2919	$\nu_a(\text{CH}_2)$	58
2851	$\nu_s(\text{CH}_2)$	71
		$\gamma = 38.6$
1540—1529	$\nu_a(\text{COO}^-)$	51
1407	$\nu_s(\text{COO}^-)$	54
1374	$\nu(\text{CH}_3)$	18.4

图1 10,12-双炔廿三酸镉盐LB膜线性双色红外光谱
Fig.1 Linear dichroism infrared spectra of LB film of Cd salt 10,12-tricosadiynoic acid
incident angle a) $i = 0$; b) $i = 60^\circ$

CH_2 的弯曲振动, 1374 cm^{-1} 谱带归属于 CH_3 的伞状振动。

利用方程(1), 计算得到10,12-双炔廿三酸镉盐主要化学键跃迁矩相对于 LB 膜法线角度。表1中给出了主要谱带的归属和取向角度。其中 CH_2 链段相对于 LB 膜法线的倾角 γ 计算利用了如下关系式^[6]:

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (2)$$

其中 α 和 β 分别为 CH_2 对称与反对称伸展振动模与法线方向夹角。

利用以上结果, 我们可以给出 10,12-双炔廿三酸镉盐在 CaF_2 衬底上的分子取向示意图(图2)。羧酸根 COO^- 中的两个氧原子并非都与衬底有相同的距离, 其中有一个氧原子距衬底近一些, 而另一个氧原子则稍稍跷起来一些。这个结果并不出乎意外, 在分子取向偏离衬底法向方向只有 7° 的硬脂镉盐也有类似的情况^[6]。从这里我们可知10, 12-双炔酸镉盐分子成 LB 膜时, 并不以刚性直链状态出现, 其中 $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 中的 $\text{C}-\text{C}$ 键与法线成角最大为 54° , 碳氢链段与法线则成 39° 角, 及至 CH_3 则倾角为 18.4° , 整个分子是以折链形式

向法线方向倾斜, 这种构型使远离衬底的分子不易倾倒, 加强了 LB 膜稳定性。

图2 10, 12-双炔廿三酸镉盐LB膜分子取向示意图

Fig.2 The orientation schematic illustration of the molecular orientation of LB film of Cd salt of 10, 12-tricosadiynoic acid

图3 CH₂和COO⁻的对称与反对称伸展振动强度随温度的变化

Fig.3 The relation between intensities of symmetric and antisymmetric stretching vibration of CH₂ and COO⁻ and temperature

2.2 LB 膜热稳定性研究

图3给出了CH₂和COO⁻的对称与反对称伸展振动特征峰强度随温度的变化关系。由于加热后U(CH₃)特征频率区信噪比下降, CH₃伞状振动谱带难以指认, 因此这里不作讨论。随温度的增加, CH₂的对称与反对称伸展振动ν_s(CH₂)和ν_a(CH₂)谱带强度呈下降趋势, COO⁻的对称与反对称伸展振动ν_s(COO⁻)和ν_a(COO⁻)谱带强度随温度增加表现各异, 其中ν_s(COO⁻)强度逐渐降低, 而ν_a(COO⁻)强度则呈增加趋势。当分子振动跃迁矩方向与入射光偏振方向一致时谱带强度增加, 反之则谱带强度减少。由于本实验中入射光为与LB膜平行的园偏振光, 因此ν_s(CH₂)和ν_a(CH₂)强度下降, 反映(CH₂)_n分子链段相对于LB膜表面法线方向的倾斜角增大, 而ν_s(COO⁻)强度下降与ν_a(COO⁻)强度的增加, 则反映了COO⁻倾向与表面垂直, 其对称振动跃迁矩取向与法线的倾角减少。

加热样品冷却到室温后放置48小时, 采用偏振红外光谱方法再次测量, 并计算其取向角度, 结果如下:

比较表2与表1的实验结果, 可以发现, 经过加热处理后的10, 12-双炔廿三酸镉盐LB膜重新冷却至室温后, LB膜中(CH₂)_n链段跃迁矩和COO⁻跃迁矩相对于膜法线方向的取向均发生了较大的变化, 即没有能够恢复到加热前的取向角度。这个结果说明热处理扰动了LB膜中主要化学键的取向, 并且这些经过热处理扰动的化学键没有能力再恢复到原来的位置上。另外, 更详

表2 加热再冷却后10,12-双炔廿三酸镉盐LB膜的分子取向

Table 2 The orientation angles of major bands in LB film of Cd salt of 10, 12-tricosadiynoic acid heated on cooling back to the original room temperature

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	归属	$\phi'/(^{\circ})$
2919	$\nu_a(\text{CH})$	51
2851	$\nu_s(\text{CH}_2)$	55
		$\gamma' = 59$
1540—1529	$\nu_a(\text{COO}^-)$	44
1407	$\nu_s(\text{COO}^-)$	46

细的考察发现, 经热处理后 $(\text{CH}_2)_n$ 分子链跃迁矩取向由 38° 增加到 59° , 改变了 20° ; $\nu_a(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 跃迁矩取向分别从 51° 和 54° 减小到 44° 和 46° , 分别变化了 7° 和 8° 。可见热处理对 $(\text{CH}_2)_n$ 链段取向的影响最为显著, 也就是说 10, 12-双炔廿三酸镉盐 LB 膜的热稳定性应该主要取决于膜中的 $(\text{CH}_2)_n$ 链段。我们认为造成这样一种结果的主要原因是在 10, 12-双炔廿三酸镉盐 LB 膜中 $(\text{CH}_2)_n$ 链段占据了整个分子长度的绝大部分, 而且和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 比较起来, $(\text{CH}_2)_n$ 链段具有更大的柔性。

致谢: 作者谨对 M. Vandevyver 教授在理论工作上给予的帮助表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 Fourth International Conference on Langmuir-Blodgett Films, April 24—29, 1989
- 2 Smith G W, Ratcliffe N, Roser S J, *et al.* *Thin Solid films*, 1987, 9, 151
- 3 Tieke B, Lieser G, Wegner G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 1631
- 4 Tieke B, Lieser G. *J. Colloid and Interface Science*, 1982, 85, 517
- 5 Richard J, Vandevyver M, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 2428
- 6 Umemura J, Kamata T, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 62

LINEAR DICHROISM SPECTRA OF LANGMUIR-BLODGETT FILM OF Cd SALT OF 10,12-TRICOSADIYNOIC ACID

Tang Daxin* Dong Xijuan Wang Hui

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

Bai Yubai Li Lihua Li Tiejin

(Chemistry Department, Jilin University)

ABSTRACT

The molecular orientation and thermal stability of the Langmuir-Blodgett film of Cd salt of 10, 12-tricosadiynoic acid was studied using linear dichroism FT-IR spectroscopy. It was found that orientation angles between the transition moments of major characteristic groups in the film and the substrate surface normal line N are different. A molecular configuration like that of folding chain was evaluated, the closer to the hydrophobic end the more small the orientation angle is, this satisfies structural stability of LB films. The experiments on thermal stability showed that the structural stability of the LB film mainly depends on the hydrocarbon chain. After heated the tilt of the hydrocarbon chain was most serious and was irreversible on cooling back to the original room temperature.

Keywords: Langmuir-Blodgett film of Cd salt of 10,12-tricosadiynoic acid, Molecular orientation, FT-IR linear Dichroism spectra