

双长链烷基稀土杂多酸化合物 LB 膜的制备, 结构及性质研究

柳士忠* 张贞文 王 俊

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

杜祖亮 戴树玺

(河南大学固体表面实验室 开封 475000)

摘要 制备了三种新型双长链烷基稀土杂多酸化合物 langmuir 和 langmuir-blodgett 膜: DODA/Ln(PW₁₁)₂ (Ln = La, Sm, Eu). 用 π -A 等温线, IR, UV, 小角 X 射线衍射, 荧光光谱, 光电压谱对其进行了表征. 结果表明: 它们在空气-水界面有良好的成膜性能, 这些单层在表面压为零时, 表观单分子占有面积为 0.45 ~ 0.50 nm². LB 膜有良好的层间有序性, 稀土杂多酸阴离子是作为一无机层夹在两个双长链烷基层之间. DODA/Ln(PW₁₁)₂ LB 膜具有 Sm, Eu 的特征荧光, 其光电压谱亦有较强的光电响应.

关键词 稀土杂多化合物, 二甲基双十八烷基铵(DODA), LB 膜, 荧光, 光电响应

Studies on the Preparation, Structure and Properties of Dilong-chain Alkyl Group Rare Earth Heteropoly Compounds LB Films

LIU Shi-Zhong* ZHANG Zhen-Wen WANG Jun

(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan, 430062)

DU Zu-Liang DAI Shu-Xi

(Laboratory of Solid Surface, Henan University, Kaifeng, 475000)

Abstract Langmuir and Langmuir-Blodgett films of three new rare earth heteropoly compounds with long-chain alkyl groups DODA/Ln(PW₁₁)₂ (Ln = La, Sm, Eu) were prepared and characterized by π -A isotherm, FT-IR spectra, UV-vis absorption spectra, low-angle X-ray diffraction (LAXD), fluorescence spectra and surface photovoltage spectroscopy (SPS). The results show that they have good films-forming property on air/water interface. The molecular areas for these monolayers at zero pressure are estimated to be 0.45 ~ 0.50 nm².

LB films have the good interlayer order, rare earth heteropoly anions are sandwiched between dilong-chain alkyl groups as an inorganic layer, DODA/Ln(PW₁₁)₂ LB films have characteristic fluorescence-emission spectrum of Sm and Eu, surface photovoltage spectroscopy has stronger photoelectric response.

Keywords rare earth heteropoly compound, dimethyldioctadecylammonium(DODA), LB film, fluorescence, photoelectric response

* E-mail: Lsz@public.wh.hb.cn

收稿日期: 2000-06-30, 定稿日期: 2000-11-25, 国家自然科学基金(29671011, 29971010)和湖北省自然科学基金(96J035.99J066)资助项目

(Received June 30, 2000, Accepted November 25, 2000)

近年来,太阳能转换和利用的研究是科学界面临的主要挑战.因此,设计和研究具有光、电特性的分子材料愈来愈受到化学家和材料科学家的关注^[1-3].

1:11 系列 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ 杂多阴离子是一种不饱和的配体,以其空位周围的四个氧原子与发光较强的稀土离子 Sm^{3+} (4f⁵), Eu^{3+} (4f⁶) 形成四方反棱柱配合物.该类化合物与金属卟啉有类似的结构,是一类具有均一、确定结构的无机多聚体.它有类似球形的结构,优异的拓扑性和光电性能.除用作抗病毒、催化剂外,还在光、电、磁材料科学领域有重要应用前景.二甲基双十八烷基铵 (DODA) 是一种类脂,带正电荷,作为模板,与稀土多金属氧酸盐用 LB 技术组装,可得到超薄、有序、大面积无缺陷的单分子膜.膜厚可调控,有高度的各向异性,并有能量转移,电子转移及光、电、磁特性.

1997 年西班牙 Valencia 大学的 Clemente - Leon 等^[4]首次用多金属氧酸盐与 DODA 制得了一类具有磁性的 LB 膜,并用波谱方法表征了它们的结构与性质.随后国内长春应用化学研究所的 Liu 等^[5]报道了 $(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{II})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{8-}$ 与 DODA 生成 LB 膜的制备与表征,但是稀土杂多配合物与 DODA 之间共组的 LB 膜还未见报道.本文报道了该类 LB 膜的制备,结构与性质.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IR 光谱用美国 Nicolet 型 FT - IR 光谱仪测定, KBr 压片; UV - vis 光谱用美国 PE 公司 Lambda - 17 型紫外可见分光光度计测定;荧光光谱在 RF - 540 型荧光分光光度计上测定;小角 X 射线衍射在日本理学 D/max - rB 型 X 射线衍射仪上测定.利用准狭缝及单色器得到 Cu - K α 辐射,波长 0.154 nm; 表面光电压谱是在河南大学自制的表面光电压谱仪上测定;单层膜与 LB 膜的制备是在法国 ATEMETA 公司 105 型自动程序控制 LB 膜仪上进行.硝酸镧(上海跃龙化工厂),氧化钪(上海化学试剂总厂),氧化钕(上海跃龙化工厂),钨酸钠(北京化工厂),二甲基双十八烷基氯化铵(简称 DODA, 东京化成工业株式会社),所用试剂均为分析纯.

1.2 稀土杂多化合物的合成与 LB 膜的制备

稀土杂多化合物 $\text{La}(\text{PW}_{11})_2$, $\text{Sm}(\text{PW}_{11})_2$, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ 的合成参见文献[6],并用 IR, ICP 和 TG 确

证.以 DODA/ $\text{La}(\text{PW}_{11})_2$ LB 膜的制备为例,将 $\text{La}(\text{PW}_{11})_2$ 杂多化合物溶于三次蒸馏水 (pH = 5.8) 中,得到浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚相.将二甲基双十八烷基氯化铵 (DODA) 溶解于氯仿中,配得浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铺展溶液.用微量注射器将一定量的铺展液在杂多化合物亚相上铺展成膜,待溶剂 (CHCl_3) 自然挥发 15 min 后,以 $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ 的速度压缩,压缩时表面压增加到 5 mN/m 时停止压缩,保持膜压 20 ~ 30 min,使其吸附达到平衡,最后得单分子膜的 $\pi - A$ 曲线.把石英基片经亲水处理后,用 Y 型挂膜法在其上载膜.挂膜时,亚相浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,压力恒定在 30 mN/m ,提膜速度为 $1 \text{ mm}/\text{min}$.实验在室温下进行,得 DODA/ $\text{La}(\text{PW}_{11})_2$ LB 膜. DODA/ $\text{Sm}(\text{PW}_{11})_2$ 和 DODA/ $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ LB 膜的制备方法同上.

2 结果与讨论

2.1 $\pi - A$ 等温线

图 1 为 DODA/ $\text{Ln}(\text{PW}_{11})_2$ 单分子膜的 $\pi - A$ 等温线.由图 1 可见 DODA 在纯水相 $\pi - A$ 等温线无明显的固相段,固液相分界不明显.这主要是由于疏水基带正电荷,铵基离子极性头之间具有较大排斥力,在界面引起 DODA 单层膨胀.当亚相含有 $(1 \sim 2) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀土杂多化合物后, DODA 的 $\pi - A$ 曲线逐渐改变,开始时压缩等温线向单分子面积减小的方向移动,在压缩的末端,曲线变陡,当增加杂多阴离子的浓度, DODA 单层单分子面积增大.由于带负电荷的杂多阴离子沿着 DODA 单分子层附近吸附,抵消了阳离子基头的电性,减小了基头斥力,结果形成了两亲性配合物 DODA/ $\text{Ln}(\text{PW}_{11})_2$.在表面压为 30 mN/m 时,其转移比为 0.9. $\pi - A$ 等温线有 1 个固相段,作固相段曲线的切线,外推至压力为零时,表观单分子占有面积约为 $0.45 \sim 0.5 \text{ nm}^2$ 左右.它相当于组成分子的平均截面积^[7],这些情况表明三种含有 DODA 稀土杂多配合物在界面上的行为是相似的.

2.2 IR 光谱

测定了 3 种标题化合物 LB 膜的 IR 光谱,在 $2917, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 处,可观察到 2 个中等强度的吸收峰,可鉴别为 DODA 中长链烷基 CH_2 的反对称和对称伸缩振动峰.由于石英基片在 1100 cm^{-1} 以下有强烈吸收,正好掩盖了杂多化合物在 $700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 4 种氧键的吸收峰,故难以观测到 LB 膜中杂

多阴离子的特征振动峰。

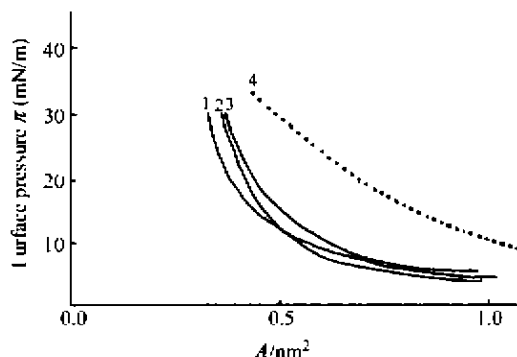


图1 DODA/Ln(PW₁₁)₂ 单分子膜的 π -A 等温线

Fig.1 π -A isotherm of DODA/Ln(PW₁₁)₂ monolayer

1—DODA/La(PW₁₁)₂; 2—DODA/Sm(PW₁₁)₂;
3—DODA/Eu(PW₁₁)₂; 4—pure water (dashed line)

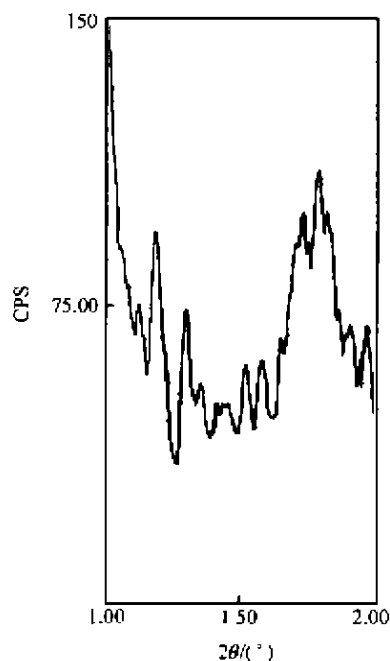


图2 DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB 膜的小角 X 射线衍射图

Fig.2 LAXD pattern of DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB film

2.3 小角 X 射线衍射

图2为在石英基片上制备的12层DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB膜的小角X射线衍射图。由图2可见有1个主极大(001) Bragg衍射峰,在主极大峰之前,还有一定数目的次极大峰,说明LB膜具有层状结构及有良好的层间有序性^[8]。根据Bragg衍射公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$, 可计算得到层面间距 d 值为4.58 nm, 它相当于两倍类脂的长度。由于Keggin结构杂多阴离子直径约为1 nm左右, DODA在直立状态时长度约为2.2 nm。因此,可以推断杂多阴离子可很

好地存在于膜的片层结构中,在LB膜中杂多阴离子是作为一层无机层嵌在于有机分子DODA之间。(见图3),其Y型结构在基片上采取头对头和尾对尾的沉积^[9]。

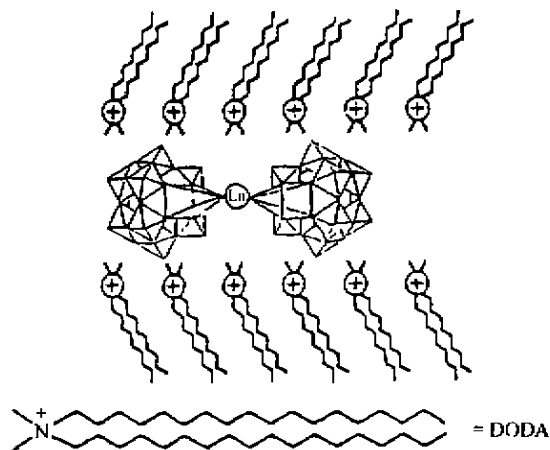


图3 LB膜的理想结构

Fig.3 Idealized structure of the LB films

2.4 紫外光谱

DODA/Sm(PW₁₁)₂, DODA/Eu(PW₁₁)₂ 的紫外光谱见图4。DODA/Eu(PW₁₁)₂ LB膜在200, 255 nm处有两个吸收峰, DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB膜在220, 250 nm处也有两个吸收峰,前者谱带较强对应于O_d→W的荷移跃迁,后者属于O_{KCl}→W的荷移跃迁光谱,是杂多化合物的特征谱带,与母体杂多化合物最大吸收峰260 nm相比有一定程度的蓝移,表明组成LB膜中分子紧密排列和取向有序性,这种分子聚集现象主要是特定取向的稀土杂多化合物其共轭电子相互交盖程度较大和杂多阴离子与疏水基头之间存在一定的相互作用力,使O_{KCl}→W荷移跃迁能升高所致。

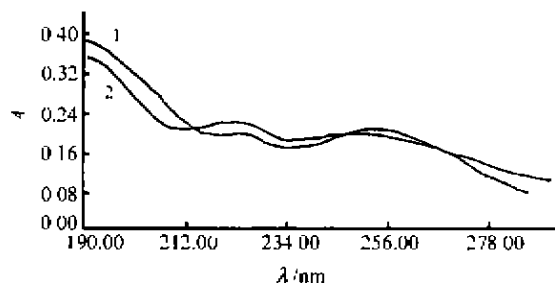


图4 DODA/Sm(PW₁₁)₂ 和 DODA/Eu(PW₁₁)₂ 的紫外光谱

Fig.4 UV-vis spectra of DODA/Sm(PW₁₁)₂ and DODA/Eu(PW₁₁)₂

1—DODA/Eu(PW₁₁)₂; 2—DODA/Sm(PW₁₁)₂

2.5 荧光光谱

在室温下,测定了 DODA/Sm(PW₁₁)₂ 和 DODA/Eu(PW₁₁)₂ 13 层石英基片 LB 膜的荧光光谱(激发波长为 350 nm)(见图 5,图 6).两种稀土杂多化合物 LB 膜在激发态荧光光谱图上比较相似,其发射光谱均为稀土离子的特征荧光^[10],即 Eu 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, Sm 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{j/2}$ 电子跃迁发出的光.从 DODA/Eu(PW₁₁)₂ LB 膜的发射荧光光谱来看,有 3 组发射峰,峰位分别在 443(强),596(弱),617.5 nm(弱)处. DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB 膜也有 3 组发射峰,峰位分别在 462(强),563(弱),600 nm(弱)处.根据宇称选律,稀土杂多化合物 LB 膜荧光光谱以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁发射为主.与 Eu(III) 固体配合物发射带^[11]: 594 nm 处的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁,612 nm 处的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的感应电偶极跃迁和 666 nm 处的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$

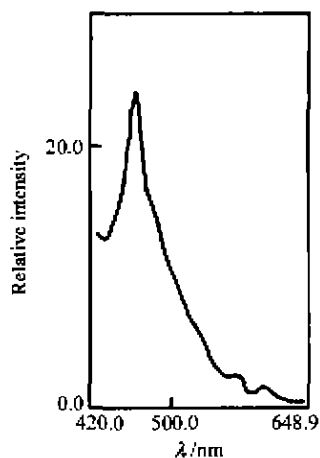


图 5 DODA/Sm(PW₁₁)₂ 的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of DODA/Sm(PW₁₁)₂

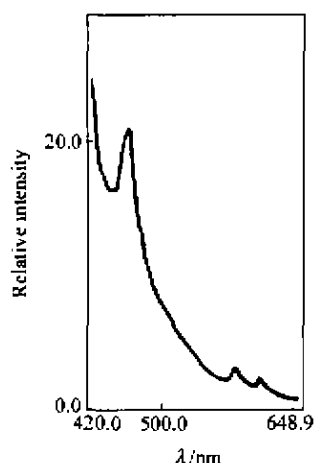


图 6 DODA/Eu(PW₁₁)₂ 的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of DODA/Eu(PW₁₁)₂

跃迁相比较, LB 膜上述 3 个跃迁发射带均发生了蓝移,其中最强的磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射带蓝移了 87 ~ 151 nm,这些差别可能是由于 DODA/Sm(PW₁₁)₂ 和 DODA/Eu(PW₁₁)₂ LB 膜均具有反演中心对称性, LB 膜内分子紧密有序排列及混入亚相的 DODA 与杂多阴离子之间的相互作用引起的.

2.6 LB 膜的光电性质

标题化合物 LB 膜的光电性质在光电电压谱仪(图 7)上测定^[12].

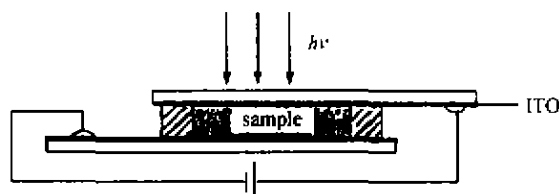


图 7 表面光电电压谱仪

Fig.7 Surface photovoltage spectra apparatus

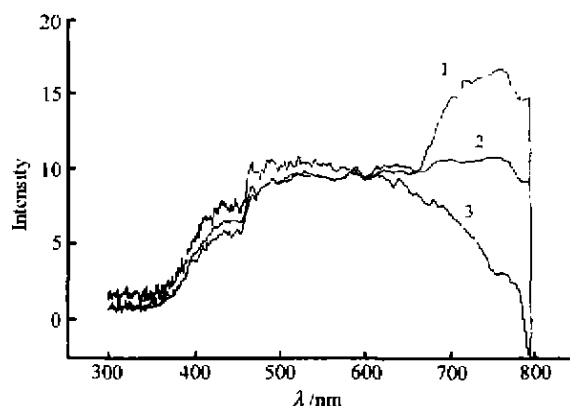


图 8 DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB 膜的表面光电电压谱

Fig.8 Surface photovoltage spectrum of DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB film

如 DODA/Sm(PW₁₁)₂ LB 膜的表面光电电压谱测量结果见图 8,曲线 1 为新制备的 LB 膜的表面光电电压谱.由图可见,在 760 nm 处有一强度较大的光电电压强度峰,曲线 2 为 0.5 h 后,再次测定的该 LB 膜的表面光电电压谱,在 760 nm 处的光电电压峰强度明显减弱,曲线 3 为 1 h 后再次测定的该 LB 膜的表面光电电压谱,在 760 nm 处的光电电压强度峰消失.测量结果表明,该 LB 膜具有较强的光电响应.可能由于 DODA 为电子给体,而稀土杂多化合物为强电子受体.在光激发下,发生了从 DODA 向 Sm(PW₁₁)₂ 的光电子转移反应,并以分子间氢键,离子间静电作用和分子间疏水相互作用形成的超分子体系在光电响应

过程中起着重要作用的结果.

References

- 1 Zasadzanski, J. A.; Viswanathan, R.; Madsen, L.; Gamaes, J.; Schwartz, D. K. *Science*, **1994**, 263, 1726.
- 2 Coronado, E.; Mingos, D. M. P. *Adv. Mater.*, **1999**, 11(10), 89.
- 3 Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 273.
- 4 Clemente-Leon, M.; Agricola, B.; Mingos, D. M. P.; Gomez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Langmuir*, **1997**, 13, 2340.
- 5 Liu, S.; Tang, Z.; Wang, E.; Dong, S. *Thin Solid Films*, **1999**, 339, 277.
- 6 Rong, C. - Y.; Liu, J. - F.; Chen, X. *Inorg. Chem. Acta*, **1987**, 130, 265.
- 7 Smotkin, E. S.; Chongmok, L.; Brad, A. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 153, 265.
- 8 Lvov, Y.; Essler, F.; Decher, G. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13773.
- 9 He, X. - Z.; Zhou, Y. - L.; Wang, L. - X.; Bi, Z. - C.; Li, T. - K.; Zhang, M. - H. *Science in China (Ser. B)*, **1998**, 633.
- 10 Zhou, D. J.; Huang, C. - H.; Luo, C. - P. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1996**, 17, 1828 (in Chinese).
- 11 Wang, K. - Z.; Huang, C. - H.; Yao, G. - Q.; Xu, G. - X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1993**, 14, 150 (in Chinese).
- 12 Wang, B.; Wang, D.; Zhang, L.; Li, T. *Thin Solid Films*, **1997**, 293, 40.

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)