

用 ATR 方法研究 LB 单分子膜层的等温热脱附过程*

王宙杭 郑家骝 王文澄 章志鸣
(复旦大学物理系)

提 要

对由有机长链花生酸分子所组成的 Langmuir-Blodgett 单分子膜层 (LB 膜) 的多层结构, 利用衰减全反射方法进行了等温热脱附研究, 提出了一个物理模型以描述 LB 膜的脱附过程, 得到了 LB 膜中花生酸分子的不同吸附端的层间脱附能, 疏水端为 19 kcal/mol; 亲水端为 27 kcal/mol。

一、引 言

LB 膜是一种有机长链单分子膜层^[1,2], 它每一层只有几十 Å 的厚度, 组成膜层的分子有可能进行调节安排和精细的组装以达到具有所期望的功能。膜层中分子的定向排列, 使其具有非线性光学性能。LB 膜将在今后的微电子及集成光学的发展中具有相当的应用前景。本文介绍了吸附于银表面的有机花生酸 LB 膜层结构中的分子在低真空环境下的等温热脱附研究^[3], 采用光学的衰减全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 方法测量分子脱附的动力学过程^[4]。从实用的观点来看, LB 膜的热稳定性能, 特别是多层结构中各个单分子层之间的吸附性能, 将直接对应用价值具有现实意义。关于 LB 膜中分子的热脱附及采用光学 ATR 方法测量脱附的动力学过程, 迄今尚未见有所报道。

二、实 验

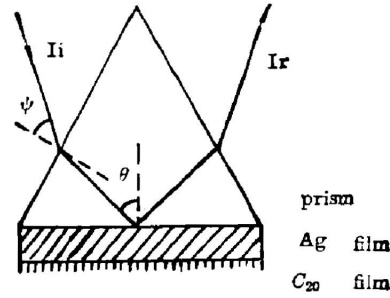
LB 膜的结构如图 1(b) 所示, 这是一个四层膜的结构, 存在着三种吸附形式, (1) 分子疏水端的吸附, (2) 分子亲水端的吸附, (3) 分子疏水端与银膜表面的吸附。

考虑到 LB 膜中分子定向有序排列的性质, 用光学的 ATR 方法来进行热脱附的实时检测, 探测 LB 膜层复盖度随时间的变化, 其光路安排如图 1(a)。利用入射光在棱镜底面全反射时产生的倏逝波可激发银膜与空气界面上的表面等离子体波 (SPW), 从而在反射光的探测中出现一个衰减峰, 称 ATR 谱。SPW 与界面两边的介质性质有关, 对界面性质改变的

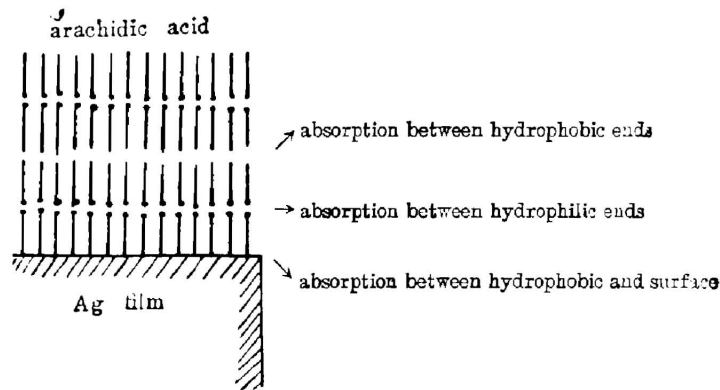
收稿日期: 1985年9月24日; 收到修改稿日期: 1986年1月18日

• 本课题受中国科学院科学基金资助。

本文曾在 1985 年中国光学学会年会上报告。



(a) Sample and optical path



(b) Structure of LB film

Fig. 1

反应相当灵敏。如果在银膜表面有一层极薄的吸附层, ATR 谱就会有明显的改变, 由实验值与理论公式在计算机上进行非线性最小二乘法拟合运算, 在已知其他一些参数的情况下, 可求得吸附层的等效厚度 D 。而 ATR 谱反映的是探测光斑(约 1mm 线度)内厚度的平均效果, 即等效厚度将与复盖度成正比。ATR 曲线的测量结果和拟合情况见图 2, 银膜和四层 LB 膜的拟合结果分别为:

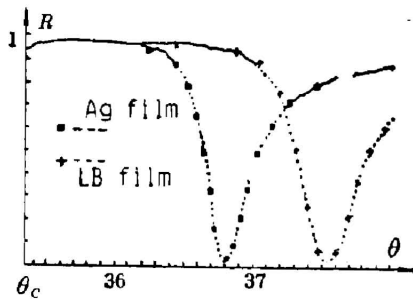


Fig. 2 Experimental data of ATR spectrum and fitted curves

$$E_{Ag} = -16.45 + i*0.887,$$

$$D_{Ag} = 448.7,$$

$$SA = 1.14E-03,$$

$$E_{LB} = 2.35 + i*0.0038,$$

$$D_{LB} = 102.3,$$

$$SA = 1.85E-03,$$

我们将样品加热系统及测温系统置于低真空环境中, 对样品加热并保持在某一特定的温度, 每隔一定时间, 测量一次膜层的等效厚度 D 。样品是在一棱镜的底面用真空蒸镀法镀上约 500 Å 的银膜, 然后用 LB 技术在其上制备了两层或四层花生酸 LB 膜层。整个实验装置见图 3 所示。

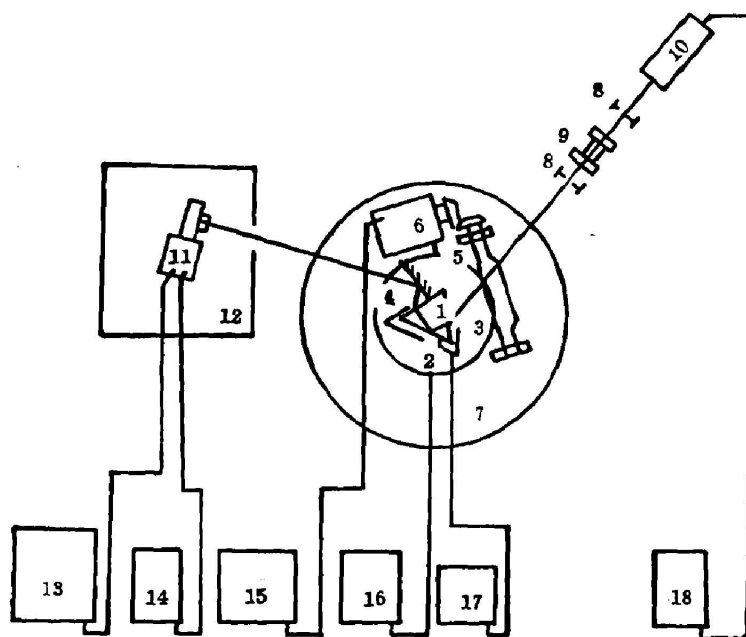


Fig. 3 Schematic of experimental set-up

1—prism-sample; 2—thermocouple; 3—heater; 4—rotating table; 5—mirror; 6—step motor; 7—vacuum chamber; 8—pinhole; 9—polarizer; 10—He-Ne laser; 11—PMT; 12—black box; 13—X-Y recorder; 14—PMT power supply; 15—motor controller; 16—temp. indicator; 17—heater controller; 18—laser power supply

三、结果和讨论

实验曲线如图 4 所示。由图 4(a) 可见, 从第四层开始逐渐脱附, 到第二层后有一转折点, 脱附速率明显趋慢。图中 D 是膜层探测到的等效厚度。这一现象说明, 第三、四层分子是连在一起脱附的, 而第二层则不如第三、四层那样容易脱附, 即第三层与第二层间的吸附端——分子疏水端的吸附能力弱, 吸附能较小; 而第四层和第三层及第二层与第一层之间的吸附端——分子亲水端的吸附能力强, 吸附能较大。从两层膜的脱附情况 [图 4(b)] 来看, 第一层分子疏水端与银膜表面的吸附, 具有更大的吸附能, 在更高的温度下也不易脱附。这些现象与化学上的某些理论相符。化学上认为, 长链极性分子的极性端比非极性端的吸附能力强。花生酸分子的羧基端, 即亲水端是极性端, 因而具有较大的吸附能力。这样, 这一系统的多层结构和多种吸附形式在实验中就清楚地显示和区别出来了。

另一方面, 从第四层到第二层, 以及从第二层到第一层的脱附过程来看, 复盖度与时间的变化关系呈一条直线, 这在等温热脱附理论中属于零级热脱附动力学过程, 所以可以用零级热脱附理论公式进行计算, 从而得到分子不同吸附端的层间脱附能, 其方法如下:

零级脱附理论给出的复盖度 θ , 脱附时间 t , 频率因子 ν_0 之间的关系为^[8]

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_0 \exp(-E_d/RT), \quad (1)$$

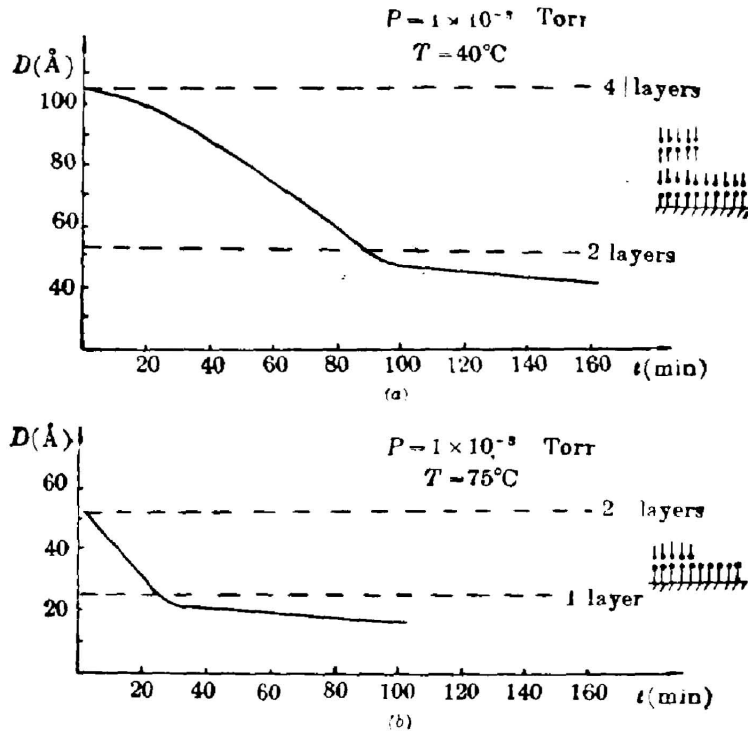


Fig. 4

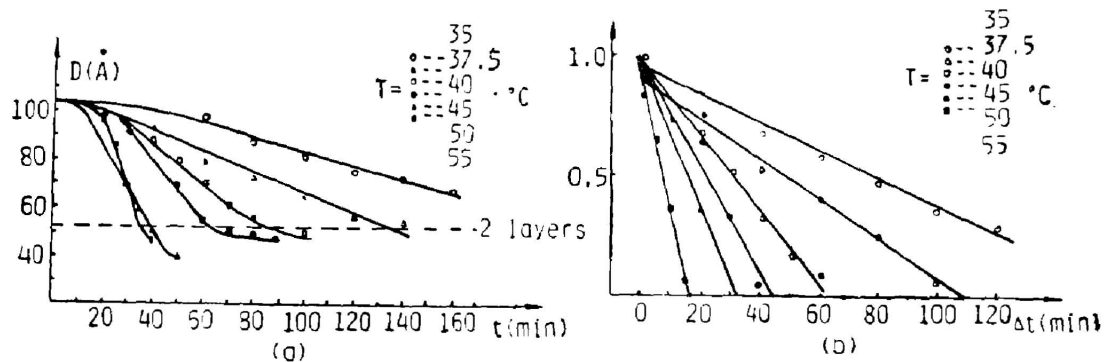
(a) Experimental curves at various temperatures;
 (b) Coverage of molecules versus time of desorption

$$-k = \nu_0 \exp(-E_d/RT), \tag{2}$$

$$-\ln(-k) = E_d/RT - \ln \nu_0, \tag{3}$$

式中, E_d 是脱附能, R 是普适气体常数, T 是绝对温度, k 是 θ 随 t 变化的直线斜率。

对于不同温度下 LB 膜的脱附曲线, 如图 5(a) 所示, 这是第四层到第二层的脱附情况。图 5(b) 是复盖度 θ 与脱附时间 Δt 之间的关系, Δt 是从脱附曲线直线段开始点算起的时间。可见, 在不同的温度下, 脱附斜率也不同, 温度越高, 斜率绝对值也越大, 将这些斜率的绝对



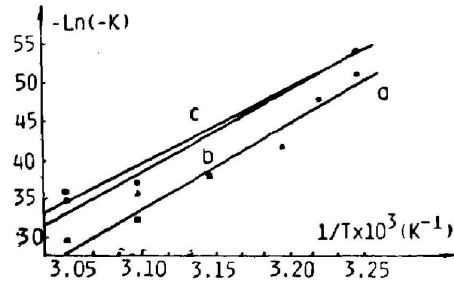
Experimental curves at various temperatures

Coverage of molecules versus time of desorption

Fig. 5

值取对数后,对温度的倒数作图,就得图 6 直线 *a*, 从这条直线的斜率 (E_d/R) 就可得到脱附能 E_d 。

但是,由于 LB 膜是层状结构,由图 4(a) 可见,在第三、四层一起脱附的情况下,第二层也有可能脱附,并且我们可以想象得出,并非当第三、四层全部脱附后,第二层才开始脱附的,而是随着第三、四层的脱附,在那些第三、四层已经脱附的区域,第二层就可以开始脱附了。因而图 4(a) 中的直线段并非真正代表了第三、四层的脱附率,应该考虑用一模型来描述这一层状结构的脱附过程。



a and *b* correspond to two rounds of experiments; *c* shows the corrected results

Fig. 6 Desorption slope versus temperature

四、模 型

从图 1(b) 四层 LB 膜的结构来看,分子可以纵向几个连在一起脱附,也可以一个个分别脱附。但实验验证,在 55°C 以下,因分子疏水端与银膜的吸附能较大,第一层 LB 膜分子无明显脱附现象,前三层分子通过各种排列组合的分析,可以看出有四种可能的脱附方式存在。但进一步的分析得出,由于脱附速率与 ν_0 和 E_d 有关,而 E_d 对其影响很大,且 $\nu_0 \propto M^{-1/2}$, M 是脱附分子团的总质量。由 E_d , M 的分析得出:最可能的、占主导地位的脱附方式只有一种,即第三、四层分子连在一起脱附,而第二层分子在它们已经脱附的区域才能开始脱附,这与我们前面得到的实验结果的分析是一致的。由此,我们考虑如下的模型来描述 LB 膜层状结构的脱附过程。

从实验结果的总趋势来看(图 4),我们仍然认为第三、四层和第二层各自的脱附过程是零级脱附动力学过程,假定单层膜厚度(即分子长度)为 L ,第三、四层在第二层上的复盖度为 θ_4 ,脱附斜率为 k_4 ,第二层在第一层上的复盖度为 θ_2 ,脱附斜率为 k_2 ,则有

$$-\frac{d\theta_4}{dt} = -k_4, \quad k_4 < 0, \quad \theta_4(t) = 1 + k_4 t, \quad (4)$$

$$-\frac{d\theta_2}{dt} = -k_2, \quad k_2 < 0, \quad \theta_2(t) = 1 + k_2 t. \quad (5)$$

考虑图 7(a) 所示的一块表面区域,我们把第三、四层分子分成一个个足够小的单元, a , b , c , d , ..., 每一小单元中的分子就是在间隔 t' 到 $t' + \Delta t'$ 中脱附的,在 d 单元中的分子脱附后,露出下面第二层中 d' 单元中的分子, d' 单元中的第二层分子此时——在时刻 t' ——才开始脱附,那么到时间 t , d' 单元中分子的复盖度为 $\theta_2(t - t')$ 。单位面积上分子脱附的量为

$$1 - \theta_2(t - t') = -k_2(t - t').$$

我们假定图 7(a) 所示的区域为单位面积,则复盖度与未脱附的分子相联系,也代表它们在这一单位面积中所占的面积。 d 单元的面积即为 $\theta_4(t') - \theta_4(t' + \Delta t') = -k_4 \Delta t'$ 。所以,在时间 t , d' 单元中分子脱附的量为:

$$\delta\theta = -k_4 \Delta t' \times [-k_2(t - t')] = k_4 k_2 (t - t') \Delta t'. \quad (6)$$

那么, 整个区域上分子脱附的总量应为各个小单元中脱附量的总和, 即对 t' 求积分:

$$\int_0^{1-D_2/L} d\theta = k_4 k_2 \int_0^t (t-t') dt', \quad (7)$$

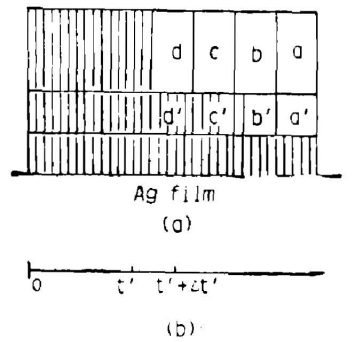
两边分别积分后, 有:

$$D_2 = L - \frac{L}{2} k_4 k_2 t^2. \quad (8)$$

在四层膜系统的脱附过程中, 其探测到的等效厚度为:

$$\begin{aligned} D &= D_{34} + D_2 + D_1 = 2L\theta_4 + L - \frac{L}{2} k_4 k_2 t^2 + L \\ &= 4L + 2Lk_4 t - \frac{L}{2} k_4 k_2 t^2. \end{aligned} \quad (9)$$

因 D 含有非线性项, 给我们的数学计算带来困难, 我们对 D 作一些合理的近似, 使其线性化。



(a) A model with different units of description; (b) Time scale

Fig. 7

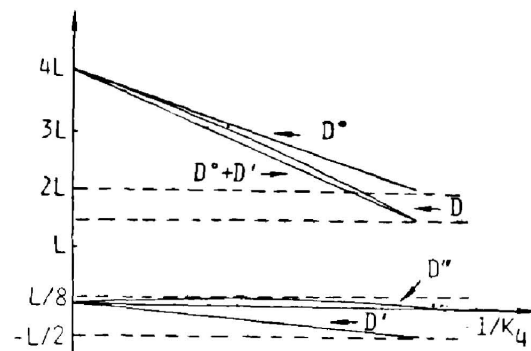


Fig. 8 $D, D'+D', D''$ versus time

$$D = (4L + 2Lk_4 t) + \frac{L}{2} k_2 t + \frac{L}{2} (-k_2 t - k_4 k_2 t^2) = D^0 + D' + D'', \quad (10)$$

k_2, k_4 的数量级都在 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 之间, 且有 $k_2 \sim \frac{1}{2} k_4$ 。进行数值分析可知, D'' 是一个非线性项, 相对 D^0, D' 来说相当小, 且在 $t \rightarrow 0$ 及 $t \rightarrow -k_4^{-1}$ 时, $D'' \rightarrow 0$, 如图 8 所示。可见, $\frac{D''_{\max}}{(D^0 + D')_{\max}} \approx \frac{1}{32}$, 我们假定图中 $k_2 = k_4$, 事实上, $|k_2| < |k_4|$, D'' 的值将更小。我们将 D'' 略去, 使 D 线性化取:

$$D = D^0 + D' = 4L + 2Lk_4 t + \frac{L}{2} k_2 t = 4L + 2L(k_4 + k_2/4)t, \quad (11)$$

从实验曲线上求得的脱附斜率 k' , 为:

$$k' = \frac{d}{dt} \left(\frac{D-2L}{2L} \right) = k_4 + k_2/4, \quad (12)$$

由四层脱附得到 k' , 再在同样温度下作二层膜的脱附得到 k_2 , 即可得 k_4 :

$$k_4 = k' - k_2/4. \quad (13)$$

图 6 直线 b 是由四层膜脱附而得的 k' 与 T' 的关系, 直线 a 是另一次实验的结果, 直线 c 是通过在同样温度下做二层膜的脱附, 得到 k_2 , 从而得到 k_4 , 作 k_4 与 T' 关系直线。由

此,我们求得 LB 膜中花生酸分子疏水端的层间脱附能为 19 kcal/mol。

对二层膜的脱附,由于也在较低温度 (<55°C) 下进行,第一层分子无明显脱附现象。直接求得 k_2 对 T 作直线,从而得到 LB 膜中花生酸分子亲水端的层间脱附能为: 27 kcal/mol。

五、结 论

本文首次实现了用 ATR 这一光学方法进行 LB 膜等温热脱附研究的实时检测。对 LB 膜进行了热脱附研究,从实验上显示了这一体系的多层结构和多种吸附形式,确定其脱附动力学过程,提出了一个物理模型以描述这一层状结构的脱附过程,求得了分子不同吸附端的层间脱附能,为今后类似问题的研究提供了借鉴。

参 考 文 献

- [1] K. Blodgett, I. Langmuir; *Phys. Rev.*, 1937, **51**, No. 10 (May), 964.
- [2] V. K. Sivastava; In *«Physics of Thin Films»*, **7**, (Ed. by Geoge Hass, Maurice H. Francombe and Richard W. Hoffman, Academic Press, New York, London, 1973), 311.
- [3] D. Menzel; In *Topics in Applied Physics 4, «Interaction on Metal Surfaces»*, (Ed. by B. Gomer, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975), 101.
- [4] E. Kretschman; *Z. Physik*, 1971, **241**, No. 4 (Feb), 313.

Study on isothermal desorption of Langmuir-Blodgett multilayers with attenuated total reflection method

WANG ZHOUEHANG, ZHENG JIABIAO, WANG WENCHENG AND ZHANG ZHIMING
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 24 September 1985; revised 18 January 1986)

Abstract

Isothermal desorption kinetics of arachidic acid molecules in Langmuir-Blodgett multilayers is studied with attenuated total reflection method. A simple model has been proposed to analyse the thermal desorption process of the multilayer system. The calculated desorption energy between two neighboring molecular layers with hydrophobic ends against hydrophobic ends was found to be 19 kcal/mol; while with hydrophilic ends against hydrophilic ends, the energy was found to be 27 kcal/mol.