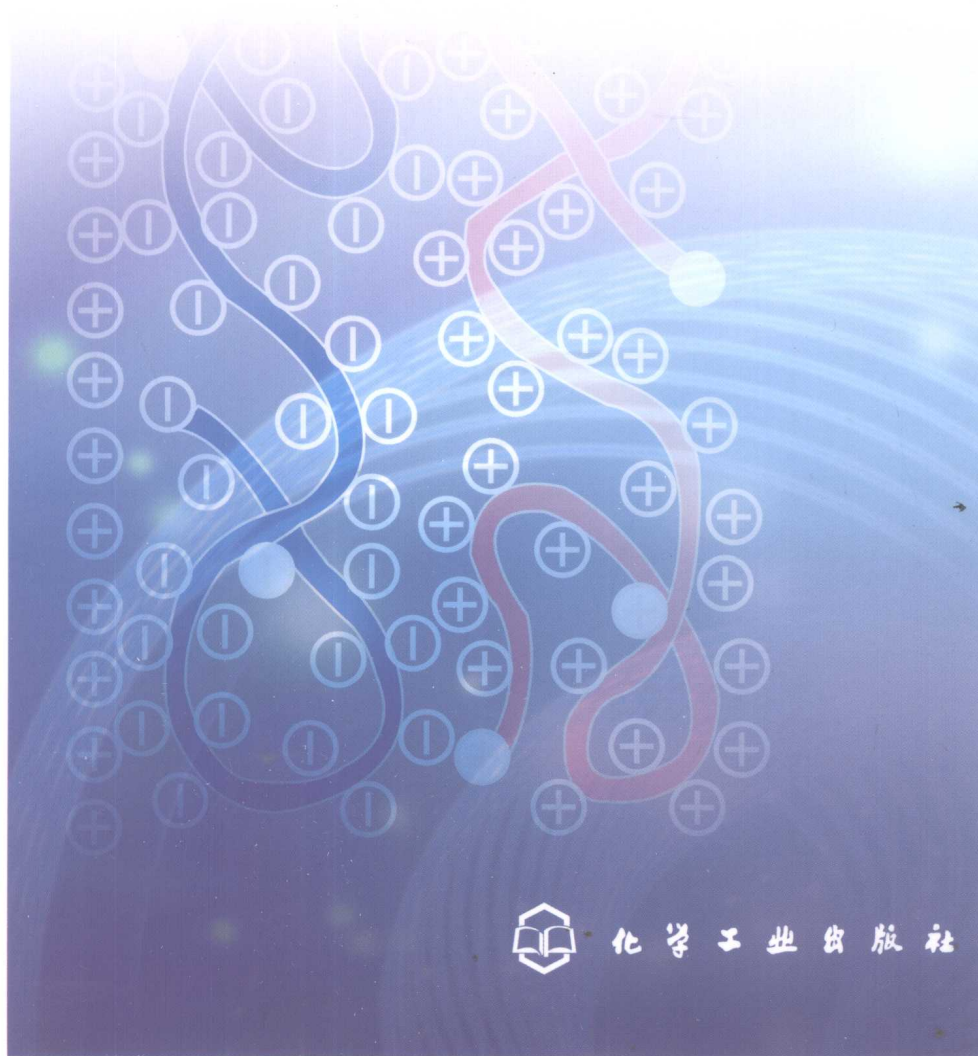


Technology on Organized Molecular Films

冯绪胜 刘洪国 孙德军 穆劲 等编著

有序分子膜技术

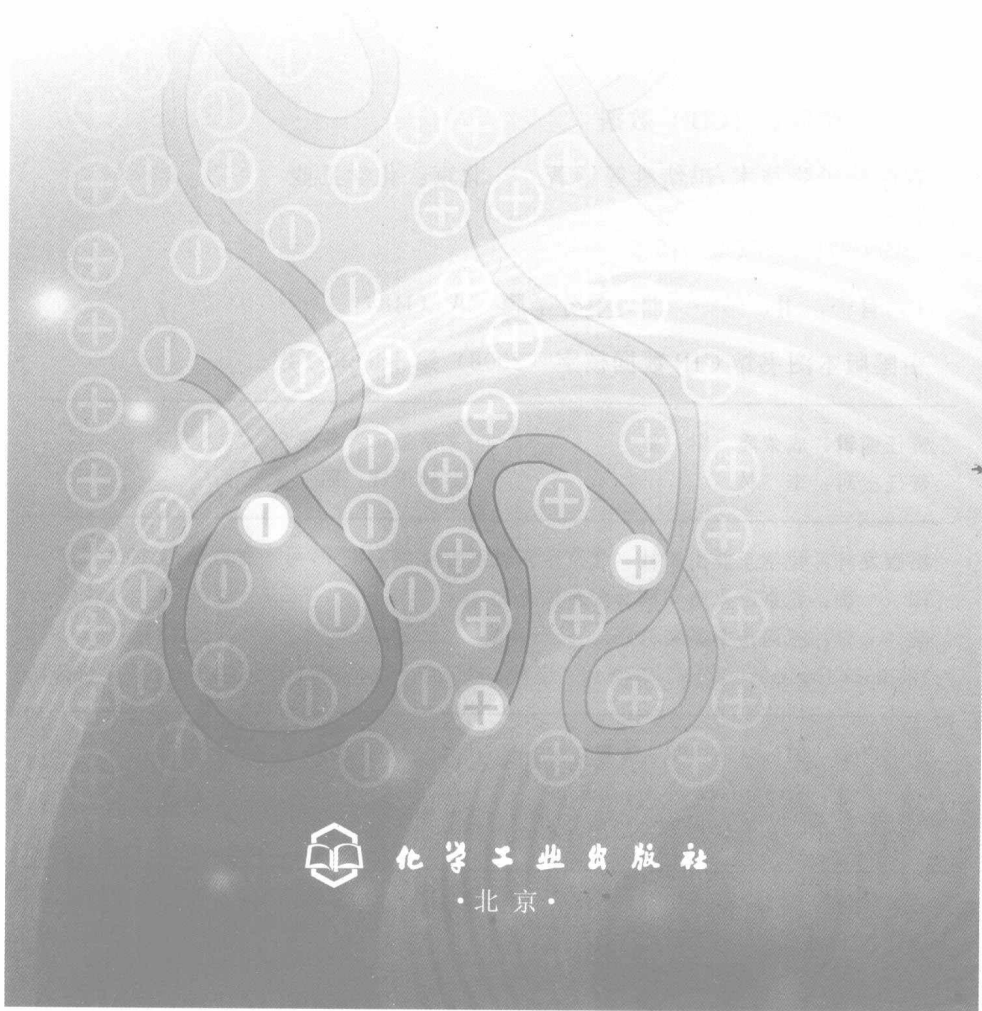


化学工业出版社

Technology on Organized Molecular Films

冯绪胜 刘洪国 孙德军 穆 劲 等编著

有序分子膜技术



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一本介绍有序分子膜基本知识、组装技术及其应用的专门读物。书中阐述了有序分子膜的类型、结构特点、组装机制及表征方法,展示了有序分子膜技术在生物矿化、修饰电极、光电转换、黏土矿物复合膜及纳米粒子制备和组装等方面应用与研究的成果,给读者以启示。有序分子膜技术在不断发展中,其应用领域也在不断扩展和深入,编写本书的目的是帮助读者了解和认识这个非常活跃的新领域,加强交流,促进发展。

本书可供化学、生物、医学、电子、材料等领域的科研人员以及高校教师、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有序分子膜技术/冯绪胜等编著. —北京:化学工业出版社, 2009. 1

ISBN 978-7-122-04015-2

I. 有… II. 冯… III. 单分子膜 IV. O484

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 166399 号

责任编辑:成荣霞 梁虹

文字编辑:咎景岩

责任校对:李林

装帧设计:周遥

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京市永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张12 字数203千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

创新是人类社会进步和经济发展的动力和源泉。自 20 世纪 90 年代以来,迅速发展起来的纳米科学技术已成为 21 世纪创新知识的前沿领域。尺寸处在纳米量级并具有特殊功能的材料是纳米科技发展的重要基础。其中纳米薄膜材料尤其占有非常重要的地位,在信息、材料、生命科学等重要学科和技术领域中展现了令人鼓舞的广阔应用前景。广泛用于纳米材料特别是纳米薄膜材料的制备和组装的有序分子膜技术,已成为一个受到物理、电子、化学、材料、生物、医学等多学科和技术领域中科学工作者普遍关注的热点。近年来,随着科学的发展和技术的进步,国际学术界和众多的技术领域对有序分子膜技术的研究和应用取得了令人瞩目的成果。为了促进有序分子膜技术在相关学科和技术领域的应用,使更多的同仁接触和了解该领域的最新研究成果,相互交流、不断进步,在多年从事有序分子膜研究基础上,我们编写了《有序分子膜技术》一书。本书内容反映了该领域国际、国内的最新研究成果,其中也包括编者自己的部分研究成果。

本书着重介绍了应用有序分子膜技术取得显著进展的几个紧密相关的领域。本书内容共分七章。第 1~4 章由冯绪胜编写,张立娟博士为第 4 章的编写提供了初稿;第 5 章由穆劲、康诗钊共同编写;第 6 章由孙德军编写,王君博士提供了初稿;第 7 章由刘洪国编写。最后由冯绪胜统稿。

在本书编写过程中,编者参考了相关领域中大量的国内外文献,多为 20 世纪 90 年代以来的近期文献,分列在各章中,以供读者进一步查阅。

作者衷心感谢化学工业出版社对本书出版给予的大力支持。著名胶体化学家、我国有序分子膜研究的开拓者杨孔章教授对本书的编写给予了热情的鼓励和支持,在此一并致谢。

限于作者水平,书中难免有不足之处,如蒙读者不吝指正,将深表谢意。

编 者

2008 年 11 月

目 录

第 1 章 有序分子膜简介	1
1.1 单分子膜及 Langmuir-Blodgett 膜的历史发展	1
1.2 转移到固体基片上的单分子膜和多分子膜	2
1.2.1 Langmuir-Blodgett 膜	2
1.2.2 制膜的基本过程	3
1.2.3 成膜方式	3
1.2.4 制膜装置和转移方式	4
1.3 自组装膜	6
1.3.1 概述	6
1.3.2 自组装膜的制备	8
1.3.3 自组装膜的分类	8
1.3.4 自组装单层膜	9
1.4 层-层自组装技术	10
1.5 双分子类脂膜	11
1.5.1 概述	11
1.5.2 双层类脂膜的形成	12
1.5.3 双分子类脂膜的物理性质	12
1.5.4 支撑 BLMs 作为器件和传感器	14
参考文献	15
第 2 章 有序分子膜结构表征	18
2.1 电化学表征	18
2.2 谱学表征方法	19
2.2.1 X 射线光电子能谱	19
2.2.2 紫外光谱法	20
2.2.3 偏振紫外光谱	21
2.2.4 红外光谱表征	21
2.2.5 热脱附谱	24

2.2.6 椭圆光度法	24
2.3 显微技术表征	25
2.3.1 光学显微镜	25
2.3.2 电子显微镜	25
2.3.3 原子力显微镜	28
参考文献	29
第3章 有序分子膜诱导生物矿化	33
3.1 有序分子膜模板	33
3.1.1 成膜分子	33
3.1.2 单分子层或多分子层	34
3.2 有序分子膜诱导生物功能晶体的生长机制	36
3.2.1 静电相互作用	36
3.2.2 晶格几何匹配	37
3.2.3 立体化学互补	37
3.2.4 氢键作用	39
3.3 有序单分子膜诱导下晶体的成核及生长的特征	40
3.3.1 成膜物质对同种晶体的晶面选择性	40
3.3.2 有序分子膜中分子的聚集态对晶体的选择性	41
3.3.3 同种成膜分子膜模板对不同结晶物种的选择性	41
3.4 有序分子膜诱导生成的生物功能材料	42
3.4.1 碳酸钙	42
3.4.2 磷酸钙	43
3.4.3 草酸钙	45
3.4.4 氨基酸	46
参考文献	47
第4章 有序分子膜修饰电极	49
4.1 有序分子膜修饰电极	49
4.1.1 SAMs 修饰电极	50
4.1.2 BLMs 修饰电极	51
4.2 修饰电极的电催化作用	53
4.3 有序分子修饰电极的光电化学	53
参考文献	55
第5章 应用于光电转换的有序分子膜	57
5.1 半导体光电转换机理	57

5.1.1	p-n 结的光生伏特效应	58
5.1.2	异质结的光生伏特效应	58
5.2	光诱导电子转移及电子回传的抑制	59
5.2.1	光诱导电子转移	59
5.2.2	电子回传的抑制	59
5.3	光电池的几个基本概念	60
5.3.1	光电流与光电压	60
5.3.2	输出功率、功率转换效率以及填充因子	61
5.3.3	入射单色光-电子转换效率 (IPCE)	61
5.3.4	光电流工作谱	62
5.3.5	染料敏化电池	62
5.4	具有光电转换功能的有序分子薄膜	63
5.4.1	具有光电转换性能的 LB 膜	63
5.4.2	具有光电转换性能的自组装单层膜 (SAM)	68
5.4.3	具有光电转换性能的层-层自组装膜	74
5.4.4	具有光电转换性能的双分子类脂膜 (BLM)	76
	参考文献	78
第 6 章	有序分子膜技术组装含黏土粒子功能复合膜	81
6.1	含黏土功能复合膜的 LB 技术组装	82
6.1.1	金属配合物-黏土复合 LB 膜	82
6.1.2	烷基铵-黏土杂合 LB 膜	86
6.1.3	含光活性染料分子的复合膜	87
6.1.4	含有磁性材料的 LB 膜	88
6.2	含黏土材料复合膜的 LBL 技术组装	89
6.2.1	黏土/蛋白质复合膜	91
6.2.2	黏土/聚电解质复合膜	92
	参考文献	94
第 7 章	Langmuir 单层膜和 LB 多层膜技术构建纳米材料	98
7.1	纳米材料和 Langmuir 单层膜	98
7.2	气/液界面上纳米粒子的制备和纳米结构的一步制备与组装	100
7.2.1	无机纳米粒子及纳米薄膜的制备	101
7.2.2	各向异性纳米粒子的制备	104
7.2.3	有序纳米结构的一步制备和组装	109
7.2.4	有机金属化合物的界面分解	113

7.2.5 溶液中的无机组分在气液界面上的自组织	115
7.3 LB 单层和多层膜中纳米粒子的制备和层状有序结构的 形成	117
7.3.1 LB 多层膜中硫族化合物“Q-态”粒子的生成	118
7.3.2 运用 LB 多层膜技术制备氧化物纳米粒子	131
7.3.3 LB 多层膜中金属纳米粒子的制备	131
7.3.4 LB 单层膜中纳米粒子的制备	132
7.4 溶胶及其他分散体系参与的纳米结构的组装	133
7.4.1 溶胶表面分散相粒子吸附引起的自组装	133
7.4.2 双亲分子 Langmuir 单层膜诱导的纳米结构的组装	137
7.5 表面疏水化的纳米粒子在气液界面上的有序组装	145
7.5.1 纳米粒子薄膜的组装和性质	146
7.5.2 球形纳米粒子的二维点阵的组装和性能	154
7.5.3 一维纳米粒子有序结构的组装和性能	162
7.5.4 球形纳米粒子一维纳米结构的组装和性能	164
7.5.5 纳米结构的图案化	166
7.6 小结	169
参考文献	170

第 1 章 有序分子膜简介

1.1 单分子膜及 Langmuir-Blodgett 膜的历史发展

早在古时候,人们就已观察到滴在水面上的油滴会自动地铺展开来的有趣现象,并且作出了文字记载^[1,2]。渔民和航海家知道在有风浪的天气利用铺展油膜的方法来平息海浪^[3]。历史上第一次科学地考察油膜现象的是美国著名的国务活动家和物理学家富兰克林(Benjamin Franklin 1706—1790)。1774年,他在给英国皇家学会的著名通信中^[4]生动地描述了他在英国的不同水域铺展油膜的实验。在英国 Clapham 公地的一个大的池塘里,一天,他看到风吹水面很不平静,他取出一勺调料油滴在池塘的水面上。他发现油自身会以惊人的速度很快地铺满大约半英亩的水面,此时水面平滑得像镜子一样。如果以他的观察作为定量基础,一勺调料油(2mL)铺满大约 2000m² 的水面,那么水面上一定铺满了接近 1nm 厚的油层。这就是人类有关单分子膜的最早科学实验记录。

最早提出单分子层的概念,并实验定量测定单分子层厚度的是 19 世纪末著名的科学家瑞利(L. Rayleigh, 1842—1919)和泡克耳斯(A. Pockels, 1862—1935)。1882年,年轻的德国科学家泡克耳斯设计了第一个研究单分子膜的装置:涂有石蜡的方形瓷盘、可移动的涂蜡障片及表面张力测定装置。他发现铺展在水表面上的脂肪酸分子膜,当膜中每个脂肪酸分子占有的面积大于 0.20nm² 时,膜的表面压很少变化,若其再继续减少时,膜的表面压则显著降低。1890年,瑞利利用泡克耳斯的方法精确地测定了水表面上蓖麻油层的最小厚度是 1nm,同年他在提交给英国皇家学会的科学论文中指出,如果油在水面上铺展达到最大时,其应为一个单分子层。这是化学史上首次提出单分子层的概念。

直到 1917年,美国的表面化学家朗缪尔(Irving Langmuir, 1881—1957)提出了完整的单分子层理论,他用实验证明了单层分子与亚相的相互作用及液面上单分子层的定向排列。单分子层的概念成为现代胶体化学和界

面科学的基石。由于他对表面化学实验上和理论上做出的贡献，朗缪尔获得了 1932 年诺贝尔化学奖。在他早期的论文^[5]中描述了他设计的膜天平，即现在称为 Langmuir 槽的装置，可用以估算分子的大小和形状以及分子在空气/水界面的取向。早在 1920 年，他就报道了将水表面的脂肪酸单分子层转移到固体基片上的实验^[6]。然而写出详细描述连续转移单分子层的技术报告是他的学生布劳吉特（Katharine B. Blodgett, 1898—1979）女士。由于两位科学家的密切合作，成功地实现了由空气/水界面的单分子层转移到固体基片上连续多分子层的组装^[7]。后来人们为了纪念这两位科学家，将这种按照原来的状态转移到固体基片上的单分子层或多分子层称为 Langmuir-Blodgett 膜（简称 LB 膜）。而气/液界面的单分子层则称为 Langmuir 膜（或单分子层，monolayer）。第二次世界大战爆发后，这项研究工作一度中断了，Langmuir 和 Blodgett 先驱性的工作经过近半个世纪的沉寂后，到 20 世纪 60 年代又开始复兴起来。德国的科学家库恩（Kuhn）首先意识到运用 LB 技术能够组装分子有序体系。Kuhn 第一次将光活性的染料分子引入 LB 膜中，这对 LB 膜的发展产生了重大的影响。他对单分子膜的组装体系和膜中的能量转移研究做出了卓越的贡献，使 LB 膜的研究进入了一个新的阶段^[8]。此后，由于物理学家、化学家、电子学家和生物学家共同努力，使 LB 膜研究和技术都取得了迅速的发展，对成膜分子的设计和组装，膜的结构和分子聚集态，膜的光物理性质、表面黏弹性、分子和离子在膜中的传输及膜中的能量转移都有了深入的了解。到 20 世纪 80 年代，运用 LB 技术进行分子组装和开发新材料成为高新技术领域中研究的一个热点。

由于电子和计算机技术的迅速发展，目前人们已经设计和制造了多种不同类型的 LB 装置，组装结构和性质各异的 LB 膜。LB 膜在固体物理学、表面化学、光化学、材料科学、生物学、分子电子器件、化学生物传感器等领域中重大的科学价值和广泛的应用前景已经引起各国科学和技术界的极大关注^[9]。

1.2 转移到固体基片上的单分子膜和多分子膜

1.2.1 Langmuir-Blodgett 膜

以上介绍了铺展在空气/水界面的单分子膜。下面介绍用特别设计的方法和装置组装多分子层薄膜。早在 1920 年，Langmuir^[10]就曾经将铺展在空气/水界面的单分子膜转移到固体基片上，其后他的学生 Blodgett 女

士^[11]将这一技术作了重要的发展,成功地将铺展在空气/水界面的单分子膜转移到固体基片上,得到了有序单分子层或多分子层,这就是通常所说的LB膜。单分子膜转移时,固体基片与单分子膜平面垂直,因此又称为垂直提拉法。随着LB膜技术的发展,将空气/水界面的单分子膜转移到固体基片上的方法,近年来已在垂直提拉法的基础上相继建立了水平附着法、亚相降低法、单分子层扫动法和扩散吸附法等多种方法。

1.2.2 制膜的基本过程

Langmuir-Blodgett 的组装过程其步骤为:

① 液面上单分子膜的铺展 首先将成膜材料溶解在挥发性的不溶于水的有机溶剂中,如苯、氯仿、四氢呋喃等,然后用微量注射器铺展在水面上,得到铺展在水/空气界面的单分子层。

② 单分子膜的压缩 待溶剂完全挥发后,开启可移动障片,将单分子层压缩到固定的表面压。

③ 单分子膜的转移 用提膜器带动固体基片交替地上下移动,浸经单分子膜,由于单分子膜和基片之间的分子间相互作用而逐层地转移到固体基片上,得到分子有序排列的多层膜。

1.2.3 成膜方式

将空气/水界面的单分子膜转移到固体衬底表面上,可以有多种不同的方式。根据被转移单分子层在基片上排列方式的不同,又可将LB膜分为X型膜、Y型膜、Z型膜。

① X型膜 经疏水化处理的固体基片自上而下浸经单分子膜,成膜分子以疏水基附着到基片上,而亲水基朝外的方式转移到固体表面上。当将基片自下而上提出水面时,水面上无膜。如此浸入拉出重复多次,即可在固体基片上形成成膜分子排列方式为基片—尾—头—尾—头—…的多分子层膜,此种结构的转移膜通常叫X型膜。

② Y型膜 经亲水处理的固体基片,自下而上浸经单分子膜,成膜分子以亲水基附着到基片上,而疏水基团朝外的方式转移到固体基片上。接着固体基片浸经单分子膜,第二层又转移到固体基片上,如此重复多次,就会得到成膜分子排列方式为基片—头—尾—尾—头—…的多分子层膜。此种结构的转移膜通常叫Y型膜。

③ Z型膜 经亲水处理的固体基片,自下而上浸经单分子膜,成膜分子以亲水基附着到基片上,而疏水基团朝外的方式转移到固体基片上。当将

基片自上而下浸经水面时，水面上无膜，如此重复多次，就会得到成膜分子排列方式为基片—头—尾—头—尾—…的多分子层膜。此种结构的转移膜通常叫 Z 型膜。

④ 交替膜 根据应用中的特别需要，须将两种不同材料的单分子膜彼此交替组装成多层膜。即先将固体基片自上而下浸经第一种成膜材料单分子膜，然后再从铺展有第二种成膜材料的单分子膜的亚相中提出来，如此重复浸入提出多次，即可在固体基片表面上组装成 ABABAB…型结构的多层膜。在这种结构的膜中，相邻两层的成膜分子呈头—头、尾—尾相连。而且经常是两种成膜分子的基团其化学结构是完全不同的。如长链的烷基酸与长链的烷基胺交替多层膜，两种材料的疏水链是完全相同的，而亲水基团是完全不同的，分别是一COOH 和一NH₂。这种交替结构可以避免每层中分子偶极矩相互抵消，在宏观上形成极化的多层 LB 膜，具有特殊的功能。

采用垂直提拉法时，空气/水界面的单分子层会产生非均匀的流动，因此容易变形。另外膜转移时单分子层受到外力的作用，也会影响膜中分子的取向。

单分子膜的转移方式与所得单分子膜的类型如图 1.1 所示。

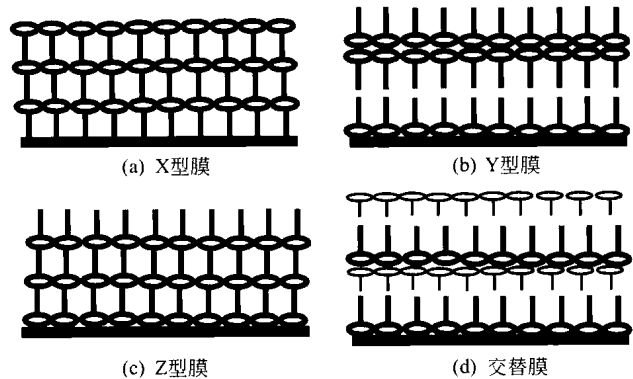


图 1.1 单分子膜的转移方式与所得单分子膜的类型示意图

需要注意的是，有的材料用 Y 型方式组装多层膜，得到的膜却未必是 Y 型膜。例如，用 Pb²⁺ 作抗衡离子时，脂肪酸膜是 X 型膜，而用 15-冠-25 就得到 Z 型膜。实际制膜情况比较复杂。某些成膜材料可能无论采用何种方式组装，都不能得到 X 型或 Z 型膜，某些成膜材料在不同条件下可制成不同类型的膜。

1.2.4 制膜装置和转移方式

(1) 制膜装置

用于制备 LB 膜的装置叫 Langmuir 槽，它有许多不同类型的设计。尽管它们形式不同，却具有共同的组成部分：①有一个可铺展单分子膜的水槽，通常用聚四氟乙烯材料做成，或者用铸钢材料做成的槽的表面涂覆一层惰性材料，便于清洗，不易被污染；②有一个可以独立移动的障片；③有一个可实时检测表面压力的压力传感器；④有一个提拉膜装置，用来固定基片，速度可调，可平稳往复浸经单分子膜；⑤有一个电路控制反馈系统，将表面压力传感器、障片驱动电机及提膜器电机相联系，实现拉膜过程中表面压力恒定和单分子膜面积的自动调整。

如果制备两种不同材料的交替膜，则用双槽结构。在双槽中亚相水是连通的，在亚相上铺展的两种不同分子的单分子膜被隔板隔开。在制备交替膜时，用不同的程序控制基片的移动路线，可以得到不同排列的交替膜。

(2) 转移方式

① 垂直提拉法 将空气/水界面的单分子膜转移到固体基片上，通常采取提膜装置带动固体基片垂直于单分子膜平面上下运动。这种膜转移的方式叫做垂直提拉法。

② 水平附着法 1983 年日本埼玉大学福田清成 (Fukuda) 教授领导的研究室^[12]首次采用水平附着法将水/空气界面的单分子层转移到固体基片上，成功地制备多层 LB 膜。其具体步骤为：首先将单分子膜压缩到恒定的表面压，然后将预先疏水化的固体基片以其平面平行于单分子膜，自上而下缓慢下降靠近并触及单分子膜；然后将另一玻璃障片放在紧靠挂膜基片的左边，然后用玻璃挡板刮去基片周围的单分子膜；最后将挂膜基片缓慢地向上提起即可得到单层 LB 膜。如此重复多次，即可在基片上组装多层 X 型 LB 膜。

与垂直提拉法相比，水平附着法组装的 LB 膜，当单分子膜转移时不受侧向力的作用，较好地保持了其在水/空气界面的取向。另外水平附着法可将任意相态的单分子膜转移到固体基片上，水平附着法转移单分子膜时，也可将预先经亲水化处理的基片先浸入到水面之下，等水面上铺满单分子膜之后，将基片缓慢向上提起并与空气/水界面的单分子膜相接触。如此重复多次即可在固体基片上组装多层 Z 型 LB 膜。最近，日本科学家发现制备生物膜用水平法转移效果更好。用水平法制备多层膜时，必须将水面上的 Langmuir 单层膜用挡板分隔开来，分区域地逐一转移到固体衬底上。水平法也可以用掠入水面的方法进行，通过改变载片的入水角度有效地控制成膜条件，以保证成膜质量。

③ 亚相降低法 亚相降低法的基本操作为：首先将预先处理好的玻璃

基片置于空气/水界面下适当位置处；然后在亚相表面上铺展单分子膜并将其压缩至恒定的表面压；然后将一端带有玻璃毛细滴管的乳胶管作为虹吸管，将毛细管端从障片外侧插入到亚相中，将亚相溶液缓慢吸出，亚相表面上的单分子膜会缓慢地沉积到基片上，得到一层 Z 型 LB 膜。如此重复多次，即可在基片上沉积多层 Z 型 LB 膜。此法的最大优点是单分子膜转移时很好地保持了其在空气/水界面的状态和取向。该方法被方便地用于将空气/水界面的单分子膜转移到负有 Formvar 膜的铜网上，用于单分子膜结构的 TEM 观察。

④ 载技法 该方法的步骤如下：首先采用 LB 技术在固体基片上沉积 A、B 两种不同成膜材料的复合膜；然后将沉积有 AB 复合膜的基片插入聚乙烯醇（PVA）溶液的亚相中，亚相中聚乙烯醇会在 AB 复合膜表面上形成一层薄膜。这层 PVA 膜可将 AB 复合膜最外层的 B 单分子层从多层膜中剥离下来，单分子膜 A 则留在固体基片表面上；再将结合有单分子膜 B 的 PVA 膜溶于纯水亚相中，又会在亚相表面上重新形成物质 B 的单分子膜。

⑤ 扩散吸附法 首先将可溶性物质溶于亚相中，然后再在该亚相表面上铺展两亲分子单分子膜，借助两亲分子的亲水基与亚相中染料分子的相互作用（静电的、配位的、氢键等分子间相互作用），将亚相中的染料分子吸附在水/空气界面的单分子膜下，然后将单分子膜连同其下吸附的染料分子一同转移到固体基片上，即可得到两者的复合 LB 膜。

1.3 自组装膜

1.3.1 概述

自组装单层（self-assembled monolayers, SAMs）是借助成膜分子与固体衬底材料表面之间的化学反应而自发形成的一种热力学稳定、分子排列有序的单层（或多层）膜。它的基本原理早在 1964 年 Zisman^[13]就做了报道。

众所周知，LB 技术可以将铺展在气/液界面的单分子层转移到固体基片上，得到二维有序的单层或多层膜，是有序分子膜研究领域中的应用最为成熟和广泛的分子组装技术，但是由于 LB 膜中成膜分子与基片的表面、同层及相邻层分子间均为范德华力，因而膜的热和机械稳定性差，影响了它的适用性。与 LB 膜相比，自组装单层（SAMs）一方面具有更高的有序性和取向性、高度密堆积、低缺陷，又具有高的结构稳定性。这在一定程度上克服

了LB膜的不足，满足了实用性要求。相对于LB膜技术而言，SAMs的组装不需复杂的设备，操作简单，在过去的十多年里取得了快速的发展，在许多领域中，如非线性光学、分子器件、微电子、化学-生物传感器、表面材料工程、金属防腐等方面都展现了广阔的应用前景^[14]。

1980年，Sagiv^[15]第一个报道了组装在玻璃基片上的 $C_{18}H_{37}SiCl_3$ -(OTS) SAMs，后来又相继报道了硅烷在不同程度羟基化的固体表面上 (TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 等) 组装的 SAMs。Whiteside 和 Ulman^[16]等在 Au、Ag、Cu 表面上组装了硫醇和二硫化物 SAMs。另有在金属铂、铝或氧化铝表面组装末端基为羟基 ($-OH$)、氨基 ($-NH_2$) 或羧基 ($-COOH$) 化合物的 SAMs。

利用不同末端基的成膜分子与不同性质的固体表面反应，可以在固体表面形成横向（同一层）的超晶格。这是LB技术难以做到的。Paul 等人^[17]在同一固体基片上刻蚀了一定宽度的 Au、 Al_2O_3 相间的条纹，将基片进入到含有 $R-SH$ 和 $R-COOH$ 两个组分的溶液中，得到了两个组分分列的 SAMs。这一方法的发展使 SAMs 方法成为分子电子器件的某种控制方法。因为它使人们联想起电子给体和电子受体分别排列的 DADADA...超晶格结构。因此 SAMs 膜技术在构造平行于和垂直于膜平面两个方向上的三维超晶格结构方面有潜在的应用前景。

同一成膜分子在不同的固体基片上成膜所需的条件是不同的，形成的 SAMs 的分子有序性、紧密性和结构稳定性也会有较大的差异。对于同种基片，表面的平整度不同也会影响膜的质量。成膜分子极性头基的大小会影响膜中分子间距离的大小，在成膜分子中引入芳环、砜基等可极化或极性基团，也会使膜的紧密性提高，有序性增强。与LB膜一样，成膜分子长烷基链之间的范德华引力、静电力和色散力也会在成膜过程中起重要的作用。它们会促进成膜分子间的紧密排列。这也就意味着 SAMs 膜的成膜过程可以有效地调控。

SAMs 是纳米量级的超薄膜，其每层厚度为几纳米，通常情况下可组装十几层到数十层，总厚度约数十纳米。自组装技术是一种重要的制备超薄膜的技术。现在用于自组装膜的成膜分子已不限于早期的硅烷和硫醇类化合物，其成膜驱动力从共价键扩展到氢键、配位键、电荷转移。由于分子设计的灵活多样，使自组装技术可以与其他分子组装技术巧妙地结合起来，从而可以通过化学控制得到多种多样的具有特殊性能的表面，设计制造新型功能材料。成膜分子的组装和膜的结构可在分子水平上控制。SAMs 提供了在分子水平上灵活设计薄膜的组成和结构的可能，使我们可以更深入地了解膜中

分子之间、分子与基片、分子与溶剂的相互作用，研究分子结构对二维组装体结构和稳定性的影响。

1.3.2 自组装膜的制备

自组装膜是通过在固体表面吸附或键合一单分子层功能性双亲分子形成的有序分子组装体系。组装过程需要一种含有功能性双亲分子的溶液和某种固体基片。将预先处理过的固体基片浸泡在已配制好的溶液中，经一定的反应时间后，溶液中的功能性双亲分子就会吸附或键合在固体基片上，形成一分子排列有序的、致密的自组装膜。双亲性分子通常含有一COOH、 $-\text{PO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等一类亲水基，固体基片可以是非金属氧化物（如石英、玻璃、 TiO_2 、 ZrO_2 ），也可以是金属（如 Si、Ge、Au、Cu、Ag 等），还可以是金属氧化物（如 Ag_2O 、 CuO 、 Al_2O_3 等）。所用溶液浓度通常比较稀，大约在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 。因单分子层的吸附量是很少的，在制备多层异脂膜时，需要两种以上的溶液，在完成第一层的组装后，将基片取出并彻底清洗第一层膜表面，去除物理吸附的那一部分成膜分子和溶剂分子后，方可进行下一步的组装。二维有序自组装膜自发形成的驱动力，是固体基片表面原子与两亲性成膜分子极性基团形成的化学键和成膜分子间力共同作用的结果。所形成化学键的类型可以是带有正负电荷的离子之间的静电作用力形成的离子键，也可以是共价键、氢键、配位键等。双亲性成膜分子和不同性质的固体基片之间所发生的化学反应可以是置换反应、缩合反应或配位反应等。随着自组装膜研究的日益深入和广泛，其反应的类型也在不断增加。

1.3.3 自组装膜的分类

对自组装膜进行分类，据分类角度的不同，可以有多种不同的分类方法。

① 按成膜分子的类型不同，可分为小分子、聚合物（包括生物大分子）自组装膜。

② 按自组装膜所形成的化学键的类型分，可分为离子键、共价键、氢键、配位键自组装膜。

③ 按自组装膜的层数不同，可分为单层膜和多层膜等。

总之，目前还没有一个统一的、完善的分类方法。

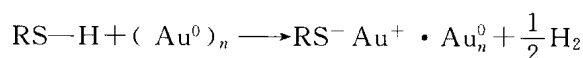
下面将已有的自组装膜的研究工作按照单层膜和多层膜的分类方法加以

介绍, 自组装单层膜又按成膜分子的性质和结构不同的顺序来分列。

1.3.4 自组装单层膜

(1) 有机硫化合物在金属和半导体基片上形成的自组装单层

有机硫化合物在金属和半导体固体基片上的自组装单层特别是有机硫化合物在金属表面的自组装单层, 是自组装单层中研究最多的一类膜。其主要原因是这类化合物中的硫和硒对过渡金属表面有很强的亲和力。有机硫化合物能与金、银、铜等生成很强的化学键; 另一方面, 单质在空气中很稳定, 不易氧化, 且易于清洗, 所形成的自组装膜也很稳定, 易于进行性质和结构表征, 是自组装膜研究的理想模型体系。已研究过的部分有机硫化合物的组成和结构式, 其中有烷基硫醇、二烷基二硫化物、噻吩、硫酚及其衍生物。对于烷基硫醇与金表面原子的反应, 可以看作是 S—H 键氧化再加成到金表面上, 并放出氢。如果在一个洁净的金表面上, 最终可以放出氢分子。其反应如下:



这是在金属表面上, 氢原子复合成氢分子^[18,19]的放热反应。XPS、FT-IR、电化学和 Raman 光谱的结果都证明了 RS⁻ 基团的存在, RS⁻ Au⁺ 间的均裂强度大约为 167 kJ/mol。硫醇在金表面自组装膜的热稳定性已有不少报道。十六烷基硫醇在金表面的自组装单层失去硫的温度范围为 170~230℃^[20], 进一步用放射性原子标记法研究该自组装单层的热稳定性, 结果表明, 其开始热解温度为 100℃, 在 210℃ 时趋于完全分解^[21]。烷基硫醇自组装膜的结构: 早期用高能电子衍射^[22,23]和低能电子衍射^[24]对烷基硫醇自组装单层的研究表明, 烷基硫醇在 Au (111) 晶面上硫原子呈六方对称性排布, S—S 间的距离为 4.97 Å (0.497 nm), 计算出其分子截面积为 21.4 Å²。氦衍射 (helium diffraction)^[25]和原子力显微镜的研究结果也证实二十二烷基硫醇 (C₂₂H₄₉SH) 在 Au (111) 晶面上的自组装单层的结构。

(2) 在金属氧化物表面上的脂肪酸自组装单层

长链烷基脂肪酸在金属氧化物表面上, 自发形成的自组装单层也是一种研究比较多的自组装膜之一。形成这种自组装单层的驱动力是脂肪酸阴离子与金属表面阳离子结合生成盐的反应。掠角 X 射线衍射对二十二碳烷酸在 AgO 表面上的自组装单层的研究表明, 羧酸阴离子形成了 P(2×2) 的全覆盖层。长链饱和脂肪酸在 AgO 固体基片表面上自组装单层, 羧酸根的排列方式为 P(2×2), 格子内距为 5.78 Å。烷基链以全反式构型排列, 烷基