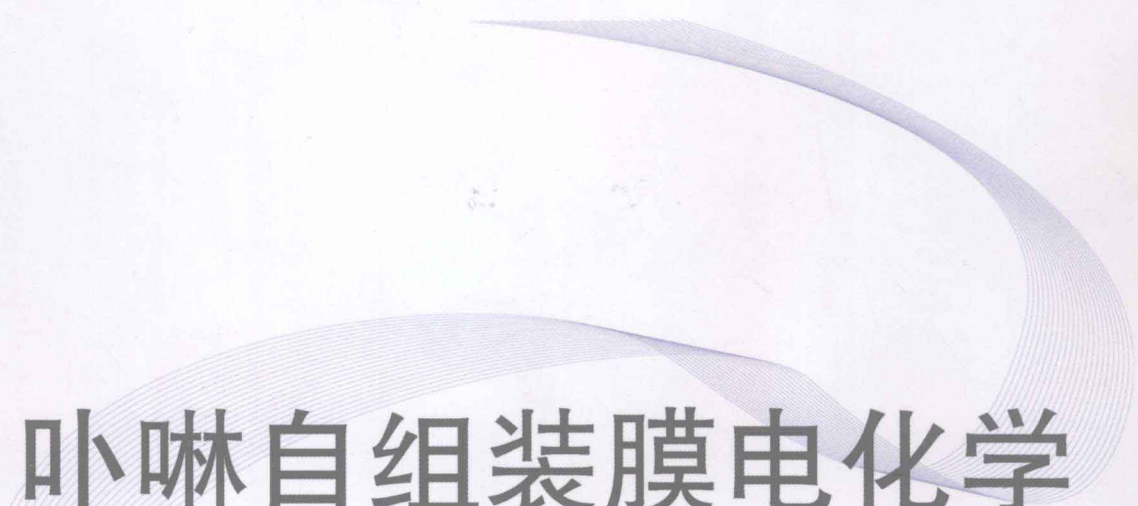




卟啉自组装膜电化学

Electrochemistry of porphyrin on self-assembled monolayers

左国防 卢小泉 编著



兰州大学出版社

教育部科学技术研究重点项目 (No.211189)

甘肃省高校学科带头人扶持项目 (11ZX-04)

天水师范学院重点学科

天水师范学院“青蓝”人才工程

资助出版

卟啉自组装膜电化学

Electrochemistry of porphyrin on self-assembled monolayers

左国防 卢小泉 编著



兰州大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

卞琳自组装膜电化学/左国防, 卢小泉编著. —兰州: 兰州大学出版社, 2011. 7

ISBN 978-7-311-03714-7

I. ①卞… II. ①左… ②卢… III. ①单分子膜—电化学—研究 IV. ①0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 145327 号

策划编辑 陈红升
责任编辑 郝可伟 陈红升
封面设计 刘 杰

书 名	卞琳自组装膜电化学
作 者	左国防 卢小泉 编著
出版发行	兰州大学出版社 (地址: 兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话	0931-8912613 (总编办公室) 0931-8617156 (营销中心) 0931-8914298 (读者服务部)
网 址	http://www.onbook.com.cn
电子信箱	press@lzu.edu.cn
印 刷	兰州德辉印刷有限责任公司
开 本	787mm × 1092mm 1/16
印 张	15.75
字 数	380 千
版 次	2011 年 9 月第 1 版
印 次	2011 年 9 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-311-03714-7
定 价	28.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

前 言

自组装单分子膜是超分子化学的一个重要分支,经过三十余年的发展,它已成为凝聚态物理、材料科学、合成化学、结构化学、微电子学及生物化学等研究领域的交叉性前沿课题,是近代化学发展的一个更高层次。

组织有序、定向、密集、完好的自组装单分子膜可在分子水平上达到控制电极界面微结构的要求。与传统的修饰电极修饰方法相比,自组装膜具有更好的稳定性。特别是它所特有的明晰的微结构,为电化学研究提供了一个重要的实验平台,借此可探索电极表面分子微结构和宏观电化学响应之间的关系,并可以研究表面功能基团的反应性和分子识别问题。可以认为,自组装膜化学修饰电极是单分子膜化学修饰电极发展的最高形式,是研究有关表面和界面各种复杂现象的理想模型体系。

卟啉及其衍生物是血红素、细胞色素和叶绿素等生命活性物质的核心部分,已被广泛地应用于光电转换、催化、导电、铁磁体、载氧体、分子电子器件和医学等领域。研究表明,卟啉自组装单分子膜是最接近天然生物膜的理想模型,被广泛应用于自组装膜领域的研究。卟啉类自组装膜在电化学领域显示出巨大的优势,主要表现在:利用自组装膜的卟啉分子设计和结构可控的特点,在分子水平上预先设计膜结构,获得特殊功能,达到模拟生物膜的目的,是研究界面电子转移的理想模型;卟啉作为一种光电活性物质,将其自组装于基底表面可以有效地研究其光电性质,用于模拟植物体内光合作用过程和能量传递,在光电分子器件的设计和合成上有潜在的应用;卟啉及金属卟啉分子在均相和异相化学反应中是良好的催化剂,可用于构建各种不同的电化学生物传感器,在生命系统以及在仿生学中发挥着良好的功能,备受研究者的关注;卟啉化合物由于结构的特殊性,通过在卟啉环周边进行化学修饰,引入特定官能团,使之与底物产生多重相互作用,可进行分子大小、形状、功能基团和手性异构体的识别;另外,利用卟啉作为分子机材料对未来情报信息的表示、传递、识别,超导材料的制备,有机电致发光以及太阳能电池的开发研究已成为国内外十分活跃的研究领域。

本书将自组装单分子膜和卟啉化合物有机结合,系统介绍了卟啉自组装膜的发展、特点、表征及其应用,尤其对卟啉自组装膜的电化学研究方法及其应用研究进展进行了全面阐述。全书共分十二章,其中第一章到第五章系统介绍了自组装单分子膜的发展、特点、研究方法、界面电化学行为、性质及其应用研究进展;第六章到第九章介绍了卟啉及其衍生物的合成及应用;第十章到第十二章系统介绍了卟啉自组装膜的制备、表征、电化学研究方法及其

应用研究。

全书在左国防博士学位论文基础上增补了大量本领域研究的最新成果,由左国防博士和卢小泉教授共同完成,卢小泉教授对全书进行了全面审读,并在内容体系上提出了建设性意见。

兰州大学出版社陈红升老师和郝可伟老师在本书出版中进行了认真的审阅和加工,李艳红博士和张建斌老师为本书出版收集、整理和翻译了部分资料,在此表示深切的谢意。

在本书编写过程中,编者参考了相关研究领域中的大量国内外文献资料,多为国际学术刊物上近期公开发表的有一定影响的论著,分列在各章中,以供读者进一步查阅。

限于编者水平,以及本领域研究的不断扩展和深入,书中肯定存在不足之处,敬请读者不吝指正,将深表感谢。

编者

2011年5月

目 录

第一章 自组装单分子膜	1
第一节 自组装单分子膜简介	1
1. 自组装膜的类型	1
2. 自组装膜的制备	3
3. 自组装膜的结构	3
4. 自组装膜的特点	4
5. 自组装膜的表征	5
第二节 自组装单分子膜修饰电极的电极过程动力学	5
1. Langmuir等温吸附	6
2. Frunkin等温吸附	6
3. Temkin等温吸附	7
第三节 自组装成膜过程动力学研究	7
1. 自组装成膜过程动力学研究概述	7
2. 分子自组装的基本原理	9
3. 硫醇分子在不同单晶Au表面自组装的模型系统	11
第四节 自组装膜长程电子转移研究	12
1. 自组装膜的电子转移理论	12
2. 电子传递距离对电子转移速率的影响	14
3. 膜表面分子的设计和状态对长程电子转移的影响	14
4. 硫醇自组装膜末端基团对其电荷输运特性的影响	16
第五节 自组装单分子膜的性质和电化学行为	17
1. 双电层结构和电容	17
2. 自组装膜的稳定性和致密度	18
3. 自组装膜的微结构和覆盖度	18
4. 自组装膜的针孔型缺陷	18
5. 自组装膜表面的酸碱性	20
参考文献	21
第二章 自组装膜研究方法	31
第一节 自组装膜电化学研究方法	31
1. 循环伏安法	31

2. 交流阻抗法	36
3. 光谱电化学方法	36
4. 扫描电化学显微镜	38
5. 电化学石英晶体微天平	40
6. 电化学发光技术	41
第二节 自组装膜其他研究方法	41
1. 自组装膜计算机模拟研究方法	41
2. 自组装膜非电化学研究方法	43
参考文献	45
第三章 氧化还原自组装膜界面电子转移研究	52
第一节 氧化还原自组装膜电子传递研究的电化学方法	52
1. 循环伏安法	53
2. 检测 K_{ET} 的Laviron法	54
3. Marcus密度态理论检测 K_{ET}	54
4. 计时安培(CA)法	56
5. 交互电流伏安(ACV)法	56
6. 电化学交流阻抗(EIS)法	57
7. 扫描电化学显微镜(SECM)	58
8. 间接激光—诱导温度跳跃(ILIT)法	60
第二节 自组装膜上 K_{ET} 电化学测量的氧化还原体系	60
1. 金属茂	60
2. 钌—胺络合物	61
3. 钌—氮杂络合物	61
4. 富勒烯(C_{60})	62
5. 溶液中的氧化还原物质	62
6. 金属簇	63
7. 金属蛋白	64
第三节 电子传递动力学的外球效应	66
1. 溶剂及离子对效应	66
2. 质子参与电子传递(PCET)	67
第四节 氧化还原自组装单层膜的结构	69
1. 自组装膜的结构形式	69
2. 自组装膜缺陷的电化学分析	69
3. 自组装膜缺陷对电子传递测量的影响	70

4. 自组装膜的形式	70
5. 自组装膜形成之后氧化还原中心的结合	71
第五节 氧化还原自组装膜烷基链结构	72
1. 烷基链的结构	73
2. 功能基团	73
3. 共轭烷基链	74
4. 肽键	74
5. 核酸桥联	75
第六节 氧化还原自组装膜电子传递研究中的电极材料	76
1. 电极材料的影响——理论和实验	76
2. 电极材料	77
第七节 自组装结构的模型体系研究	79
1. 早期的工作——分子动力学	79
2. 在表面上的自组装膜模型	80
3. 尾端基团效应	80
4. 自组装膜表面Fc的模型研究	81
参考文献	82
第四章 基于硅基自组装膜的分子电子器件研究	99
第一节 分子电子器件的出现及其目前的地位	99
1. 以 Au 为代表的金属基底的烷基硫醇单层膜	99
2. 有机分子经由自组装过程结合于 SiO ₂ 或 Si 基底上的单层膜	99
第二节 基于硅基自组装膜的电子传导	100
1. 理论模型	101
2. 通过脂肪短链的电子传导机制	102
3. 电子传导性质与距离间的关系	102
4. 基于自组装膜的介电衰减	102
第三节 基于硅基自组装膜的分子电子装置	103
1. 分子二极管	103
2. 分子共振隧穿二极管(MRTD)	104
3. 分子记忆	105
4. 分子晶体管	105
参考文献	106
第五章 自组装膜应用研究	108
第一节 具有光功能的自组装膜	108

1. 自组装单分子膜光诱导电子传递	108
2. 自组装膜覆盖的纳米簇光诱导电子传递	111
3. 自组装膜上的光致异构化	111
4. 自组装膜的化学发光	112
5. 自组装膜光形图案化	114
第二节 自组装膜在金属防护中的应用	115
1. 自组装膜在金防护中的应用	115
2. 自组装膜在银防护中的应用	115
3. 自组装膜在铜防护中的应用	116
4. 自组装膜在钢铁防护中的应用	117
5. 自组装膜在其他材料防护中的应用	117
第三节 自组装膜在电分析化学中的应用	118
1. 自组装膜在电分析化学中的应用	118
2. 自组装膜与生物传感技术	119
第四节 自组装膜的其他应用	121
1. 自组装单分子膜的摩擦学行为研究	121
2. 微触点技术	121
3. 电寻址固定	122
4. 分布阻隔技术	123
5. 自组装膜在生物分子器件中的应用	123
参考文献	123
第六章 卟啉及金属卟啉的合成及其应用概述	135
第一节 卟啉的合成	135
1. Adler-Longo法	135
2. Lindsey法	136
3. 卟啉合成的模块法	136
4. 由2-位取代吡咯合成卟啉	137
5. 由线形四吡咯出发合成卟啉	138
6. 微波激励法	138
第二节 金属卟啉的合成	138
1. 金属卟啉合成的基本反应过程	138
2. 金属卟啉合成的主要方法	139
第三节 卟啉及金属卟啉应用概述	141
1. 卟啉在材料化学中的应用	141

2. 卟啉在医学中的应用	141
3. 卟啉在生物化学中的应用	142
4. 卟啉在分析化学中的应用	142
5. 卟啉在能源方面的应用	143
6. 卟啉在地球化学中的应用	143
参考文献	144
第七章 卟啉非线性光学材料研究	151
第一节 非线性光学理论	151
1. 非线性光学原理	152
2. 非线性光限幅效应与反饱和吸收	153
3. 非线性光限幅材料	154
第二节 卟啉非线性光学材料的分子设计	155
1. 卟啉非线性光学材料的分子设计	155
2. 卟啉的二阶非线性光学效应	156
3. 卟啉的三阶非线性光学效应	156
第三节 卟啉光限幅材料研究进展	158
参考文献	159
第八章 卟啉传感器及金属卟啉模拟生物酶研究	163
第一节 卟啉传感器	163
1. 卟啉氧传感器	163
2. 卟啉二氧化碳传感器	164
3. 卟啉氯化氢传感器	164
4. 卟啉氮氧化物传感器	165
5. 卟啉生物传感器	165
6. 其他卟啉传感器	165
第二节 金属卟啉模拟生物酶研究	166
1. 金属卟啉模拟血红素酶研究	166
2. 金属卟啉模拟细胞色素P450酶研究	167
参考文献	171
第九章 卟啉超分子化合物	175
第一节 卟啉超分子化合物的组装合成	175
1. 共价键构筑卟啉聚合物	175
2. 非共价键构筑卟啉聚合物	177
3. 卟啉功能材料的最新研究进展	178

第二节 金属卟啉超分子催化剂与分子识别	179
1.金属卟啉超分子催化剂	179
2.金属卟啉与分子识别	180
第三节 卟啉超分子化合物在分子器件中的应用	181
1.卟啉分子导线	181
2.卟啉分子开关	182
3.光合作用中的卟啉分子器件	183
4.其他卟啉电子器件	184
第四节 卟啉超分子在光学领域中的应用	185
第五节 卟啉类超分子的其他应用	186
参考文献	187
第十章 卟啉自组装膜概述	194
第一节 卟啉自组装膜的制备方法	194
1.直接法	194
2.轴向配位法	196
3.其他方法	199
第二节 卟啉自组装膜的电化学表征技术	199
1.循环伏安法	200
2.电化学交流阻抗法	200
3.扫描电化学显微镜法	200
第三节 卟啉自组装膜研究概述	202
1.卟啉自组装膜成膜过程动力学研究	202
2.卟啉自组装膜长程电子转移研究	203
参考文献	204
第十一章 卟啉自组装膜电子传递性质研究	212
第一节 卟啉自组装膜与分子信息存储	212
1.卟啉自组装膜分子信息存储的装置设计	212
2.卟啉自组装膜分子信息存储的影响因素	213
3.卟啉自组装膜分子信息存储研究现状	217
第二节 卟啉自组装膜电子性质研究	220
1.卟啉自组装膜界面电子转移研究	220
2.金属卟啉自组装膜对分子氧催化还原的电化学行为研究	222
3.卟啉自组装膜与分子识别	222
参考文献	223

第十二章 卟啉光诱导电子转移和能量传递以及卟啉自组装膜光电转换研究	230
第一节 卟啉光诱导电子转移和能量传递	230
1. 金属卟啉及其配合物的光诱导性质	230
2. 周边基团修饰卟啉衍生物的光诱导性质	230
3. 卟啉和富勒烯组装体的光诱导性质	231
4. 卟啉自组装体的光诱导性质	231
5. 卟啉—纳米薄膜层的光诱导性质	232
第二节 卟啉自组装膜光电转换研究	233
1. 卟啉自组装膜光电转换研究	233
2. 卟啉— C_{60} 以及二茂铁—卟啉— C_{60} 复合系统自组装膜光电转换研究	234
参考文献	238

第一章 自组装单分子膜

自组装单分子膜是超分子化学的一个重要分支,经过三十余年的发展,它已成为凝聚态物理、材料科学、合成化学、结构化学、微电子学及生物化学等研究领域的交叉性前沿课题,是近代化学发展的一个更高层次。

1946年,Zisman提出了在洁净的金属表面通过表面活性剂的吸附(即自组装)制备单分子膜的方法^[1],这拉开了自组装单分子膜研究的序幕。然而,对自组装现象的研究真正兴起于20世纪80年代。1980年,Sagiv^[2]报道了十八烷基三氯硅烷在硅片上形成的自组装膜。而后,在1983年Nuzzo和Allara通过从稀溶液中吸附二烷基二硫化物在金表面形成自组装单分子膜^[3],成功地解决了制备自组装单分子膜的两个主要问题:一是避免了对水敏感的烷基三氯硅烷;二是使用了较理想的成膜表面——金表面。他们的工作无疑具有开创性的意义。从此,几种制备单分子膜的体系逐渐发展和完善起来^[4]。在过去的三十年中,自组装膜在构造、表征、理论及应用研究无论在深度还是在广度方面均取得了长足的进步,受到研究者的普遍关注,对其的研究方兴未艾。

第一节 自组装单分子膜简介

组织有序、定向、密集、完好的自组装单分子膜可在分子水平上达到控制电极界面微结构的要求。与传统的修饰电极修饰方法(如共价键合法、吸附法、欠电位沉积法、聚合物薄膜法以及气相沉积法等)相比,自组装膜具有更好的稳定性。特别是它所特有的明晰的微结构,为电化学研究提供了一个重要的实验平台,借以可探索电极表面分子微结构和宏观电化学响应之间的关系,并可以研究表面功能基团的反应性和分子识别问题。可以认为,自组装膜化学修饰电极是单分子膜化学修饰电极发展的最高形式,是研究有关表面和界面各种复杂现象的理想模型体系。

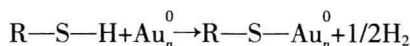
1. 自组装膜的类型

常见自组装膜的类型有有机硫化物在金属表面形成的自组装膜、表面硅烷化形成的有机硅烷自组装膜以及脂肪酸在金属氧化物表面强吸附形成的自组装膜等。

1.1 有机硫化物在金属表面的自组装膜

硫化物在金属表面形成的自组装膜是目前研究得最广泛、最深入的一类。除硫醇类化合物外,硫醚、双硫化合物、苯硫酚、巯基吡啶、原磺酸盐等(图1-1)均可在金属表面形成自组装膜。适合于含硫化合物形成自组装膜的基底材料除单晶或多晶的金以外,还包括银、铜、铂、汞、铁以及胶体金微粒等^[5]。

一般认为硫醇分子在金属表面的结合是S—H键断裂并伴随着氢分子的生成:



在完全无氧的气相条件下形成分子自组装单层膜^[6],是以上机理的证据之一。

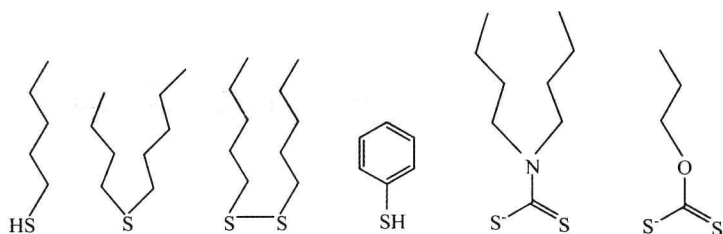
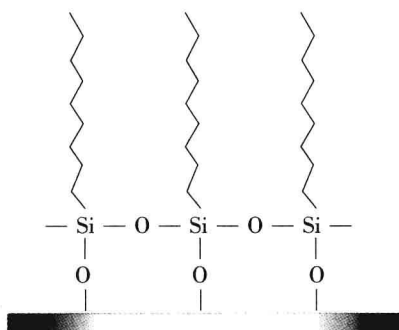


图 1-1 几种可以用来分子自组装的硫化物的分子结构式示意图

1.2 有机硅烷在羟基化表面的自组装膜

有机硅烷衍生物在羟基化的表面形成的自组装膜是基于有机硅烷与基底表面的羟基结合,同时伴随着横向的 Si—O—Si 形式的交联(图 1-2)。从 1980 年 Sagiv 报道 $C_{18}H_{37}SiC_{13}(OTS)$ 在玻璃片上形成自组装膜以来^[2],可供利用的基底包括二氧化硅^[7]、氧化铝^[8]、石英^[9]、云母^[10]和氧化锆^[11]等。相对来说,构造硅烷衍生物自组装膜有一定难度,主要存在三个方面的问题:一是完全无水和含水过多均会引起自组装膜的不完整性^[12];二是自组装膜形成时的温度较难控制^[13];三是基底的影响^[14]。从这个意义上讲,无论从实验的重复性,还是膜的最终结构方面有机硅烷均不如其他自组装膜理想。

图 1-2 有机硅烷衍生物自组装单层膜示意图(基底可以是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 和 $ZnSe$ 等)

1.3 脂肪酸在金属氧化物表面的自组装膜

长链的脂肪酸($C_nH_{2n+1}COOH$)是典型的 L-B 膜成膜分子,但是它也可以在金属氧化物表面形成自组装膜,其动力来源于羧基阴离子与金属氧化物表面阳离子的成盐过程(图 1-3)。Allara 和 Nuzzo^[3]研究了直链脂肪酸在氧化铝表面形成的自组装膜;Pemberton 等^[15]对上述化合物在氧化银表面上的组装结构进行了考察;Tao 等^[16]利用接触角等方法详细考察了双炔酸化合物的自组装膜。

1.4 其他类型的自组装膜

硅表面的烷烃分子自组装单层膜是在硅表面通过形成 C—Si 键而形成的。Linford 和 Chidsey^[17]利用 $RC(O)O—O(O)CR$ 与硅表面 $[H—Si(111)$ 或 $H—Si(100)]$ 的多步自由基反应,获得了较为致密的自组装膜。Si—R 与 Si—O(O)CR 的形成增加了成膜性,但其在热水中浸泡,表面分子浓度则有较大的下降,可能是 Si—O(O)CR 被还原脱落所致。用烯烃和 $[RC(O)O]_2$ 的混合物进行反应也可以得到较致密、有序分子单层膜,但其覆盖度只有 90%左右,表

明其表面仍有较多的缺陷^[18]。同时椭圆偏振与红外的数据也证明,烷烃分子亚甲基链在硅表面垂直方向的夹角接近 45° , 分子轴向的偏转角为 53° , 可以认为是由于分子间距较大 (0.665 nm) 而造成的^[19]。

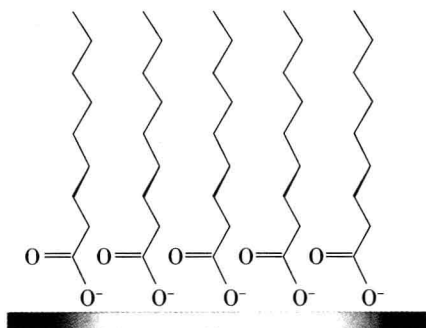


图 1-3 羧酸及其衍生物的自组装单层膜示意图(基底可以是 Ag 、 Al_2O_3 、 AgO 和 CuO 等)

1.5 分子自组装单层膜表面的进一步功能化

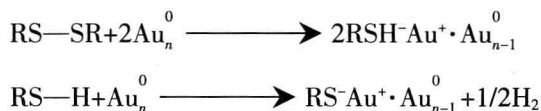
功能基团化合物可以和自组装膜表面的尾基反应且不影响自组装膜本身的结构,而尾基的反应主要受膜的空间效应及静电作用影响,因此自组装膜上可以进一步连接更多样的功能分子从而有目的地裁剪表面的组成与特性,扩展了自组装膜的研究和应用范围。自组装膜表面上的酯基可以在亲核试剂作用下水解,转化为羧基或羟基^[20]。

构成自组装膜的分子间可以发生聚合反应,聚合后的自组装膜会增加膜的稳定性。减小受热脱附,并能抑制自组装膜与溶液中硫醇分子的交换反应。自组装膜的聚合包括末端乙烯基团的交联^[21],末端吡咯基团的电聚合^[22]等。

通过配对键合反应也可以在自组装膜表面共价连接新功能化合物。最常用的共价转换反应是在偶联试剂碳化二亚胺(EDC、DCC 等)作用下,形成酰胺键和酯键。大多数蛋白质、 $-\text{COOH}$ 基或 $-\text{NH}_2$ 基化合物发生配对反应而键合到电极表面^[23]或在戊二醛作用下发生胺基缩合反应被固定^[24]。利用生物分子的特异性相互作用也可以较稳定地键合,如生物素—亲和素间的识别反应^[25], NADH 与其对应的酶分子间的重组^[26],自组装膜上的 DNA 单链与其互补链之间的杂交反应^[27]等。

2. 自组装膜的制备

自组装膜是分子通过化学键相互作用自发吸附在液—固或气—固界面而形成的热力学稳定和能量最低的有序膜,常用的有机硫化合物多为烷基硫醇和二烷基二硫化物,它们在金表面形成自组装膜的机理相似,都可能是形成了金的一价硫醇盐^[28]。 $\text{RS}-\text{H}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{RS}-\text{Au}$ 的键能分别为 360 J/mol 、 435 J/mol 和 170 J/mol ,用电化学方法可以求得下面过程的反应热为 -23 J/mol ,即硫醇分子与基底的结合是一个放热反应,吸附分子自发在基底表面形成紧密堆积的有序薄膜^[29]。



3. 自组装膜的结构

自组装膜属于高度有序的复杂组装体系,这种高度有序表现为有序的多重性。如图 1-4

所示,硫醇自组装膜主要包括三部分:分子头基、烷基链和取代尾基。具体而言,化学吸附在基底表面上的头基在二维平面空间具有准晶格结构,为第一重有序;长链结构的自组装分子在轴方向通过烷基链间的范德华力相互作用有序排列,为第二重有序;镶嵌在烷基链内或其末端的特殊官能团在平面的法线方向上有序排列,为第三重有序。自组装膜有序结构的多重性的划分对组装过程的研究和结构的分析具有重要的指导意义,可以使我们更精确地研究膜内分子有序化的驱动力和成膜分子各部分官能团之间的相互作用。

设计成膜分子的头基和尾基,可以以非常大的自由度来控制自组装膜体系所涉及的主要相互作用:成膜分子与基底、成膜分子之间、特殊官能团之间、成膜分子与溶剂之间的相互作用等。这些相互作用的认识可以加深对其密切相关的结构、润湿性、黏结、润滑以及特殊电化学性质、光化学性质等方面的认识 and 了解,推动自组装技术在半导体、非线性光学材料、生物传感器以及分子、电子学器件领域的深入研究和发

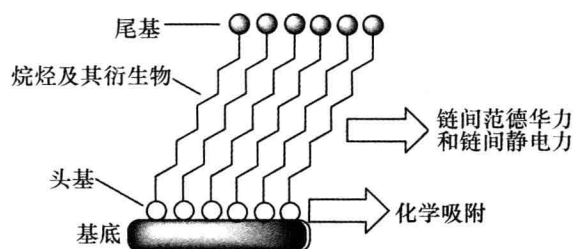


图 1-4 自组装单分子膜结构示意图

有序结构是自组装膜的重要特征,是对自组装膜研究的重要方向之一。现代物理和化学技术的研究均已提示了直链硫醇自组装膜中分子的高度有序排列^[30-32]。在 Au(111)面上,硫原子呈六方堆积,以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 结构覆盖金表面。其中,相邻硫原子的间距为 0.497 nm(单个硫醇分子的占有面积为 0.214 nm²),大于硫原子的范德华直径(0.185 nm),也大于最近的烷基间距(0.412 nm)。因此,相邻硫原子之间的相互作用比较小。聚亚甲基链的取向倾斜是为了增大自组装膜中范德华相互作用力。烷基硫醇单分子膜的结构要求每个硫原子的平均投射面积为 21.4 Å²,而烷基链的所需面积为 18.4 Å²。密度上的差异要求烷基链相对于金表面倾斜 30°,以使自由空间最小化和使聚亚甲基链间的范德华力最大^[33]。

对硫醇分子进行设计,合成末端带有功能基团的硫醇分子,在表面设计领域具有重要的意义。烷基链末端可导入的官能团有—CH₃、—CF₃、—CH=CH₂、—C≡CH、—X、—CN、—OH、—OCH₃、—NH₂、—N(CH₃)₂、—SO₃H、—S(OCH₃)₃、—COOH、—COOCH₃、—COONH₂等。另一方面的工作是将特殊活性基团引入自组装膜中进行考察,如含电活性官能团的自组装膜已被广泛用于电子传递的动力学研究^[34]。

4. 自组装膜的特点

从自组装膜的形成过程和结构可以看出它具备以下特点:

(1) 简便易得

当金或其他基底暴露在硫醇分子的溶液或气氛中时,自组装膜便可以自发地形成,它不需要特殊的环境和条件,也不需要特殊的仪器。在基底上沉积形成单分子膜的初期过程仅需

几秒到几分钟的时间。而且,尽管无有机物的洁净金属是自组装膜的理想成膜表面,但硫对金属基底的强亲和力可以取代许多弱吸附的杂质。金属表面的曲率或可及性也不是影响自组装效率和性质的主要因素,其尺寸和形状可以从宏观到亚微观,在光滑到多孔的范围内变化。

(2)取向有序

自组装膜是原位自发形成的,其热力学稳定,能量最低。与用分子束外延生长(MBE)、化学气相沉积(CVD)等方法制备的超薄膜相比,自组装单分子膜具有较高的分子有序性和取向性,并具有高的密度堆积和低的缺陷浓度等优点。

(3)稳定可靠

基于硫原子对金属的亲和力及所成键的强度,自组装膜可以在空气中长时间暴露而不损坏,可以被几乎所有的化学的或物理的表征方法进行结构和性质分析。

(4)性质多样

无论在组装分子的合成中还是在自组装的过程中,自组装膜都有很大的灵活性和方便性。选择和修饰组装分子中的官能团的范围很广,它不会破坏自组装过程,也不会使自组装膜不稳定。自组装分子的末端或分子链间可以是多种基团,这有利于我们对其进行性质和应用研究。

(5)预期结构

通过自组装膜技术的应用,可以达到人为设计分子和表面结构来获得制备预期物理和化学性质界面的目的。如自组装膜在组成上一致并且是密堆积的,单一的官能团暴露在外表面,这一特性可以研究表面组成对表面敏感性质的影响,如润湿、摩擦和吸附现象等。

5. 自组装膜的表征

自组装膜所具有的有序、密集和稳定等特点,有利于用近代物理和化学技术对其进行表征^[35,36]。有关研究多集中在金表面,以硫醇类自组装膜体系为代表。物理法包括接触角、椭圆偏振、X射线光电子能谱(XPS)、石英晶体微天平(QCM)、红外光谱(IR)、表面增强拉曼散射(SERS)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、荧光光谱、表面等离子体共振(SPR)等方法。化学法中主要应用电化学的循环伏安法(CV)和交流阻抗法(EIS)等。应用电化学方法特别便于检测自组装膜的品质,还可以给出膜中缺陷的分布、膜的形成机理和过程动力学、接触基团的氧化还原行为,以及电子转移速率与距离的关系等。

第二节 自组装单分子膜修饰电极的电极过程动力学

单分子层覆盖于基底电极表面,使电极具有某种特定的功能和效应^[37,38]。电极表面单分子层的量主要取决于分子的大小及其在电极表面上的取向,对于相对分子质量低的物质,其单层的覆盖量通常为 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 。

单分子层化学修饰电极源于吸附现象,它的理论也是基于吸附模型。Laviron、Hubbard 和 Anson 得到的单分子层化学修饰电极的伏安理论都是从吸附伏安理论中得到的。

在给定温度下,单位电极面积上物质 i 的吸附量 Γ_i 与物质 i 在本体溶液中的活度 α_i^b 、体系的电状态 E 或 q^M 之间的关系由吸附等温式给出。它是根据在平衡时本体溶液中的和被吸