

LB膜 原理与应用

欧阳健明 著

暨南大学出版社

LB 膜原理与应用

欧阳健明 著

暨南大学出版社



C0471999

图书在版编目 (CIP) 数据

LB 膜原理与应用/欧阳健明著. —广州: 暨南大学出版社,
1999.8

ISBN 7-81029-870-4

I. L… II. 欧… III. 单分子膜-理论 IV. O484

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 35817 号

暨南大学出版社出版发行

(广州·石牌)

新华书店经销

广东广彩印务有限公司印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 10.625 字数: 265 千

1999 年 8 月第 1 版 1999 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1~1 000 册

定价: 16.00 元

序

21 世纪是一个以信息为特征的时代，信息载体的物质基础正在迅速地扩大，从无机到无机/有机复合，有机材料。新的信息器件的原型集中在纳米组装体系，其中单层膜及单层膜作为薄膜器件的原型占有特殊重要的地位。从这个意义上来说，30 年代发展起来的 LB 到今日仍有十分重要的意义。LB 膜提供了一种非常有用的在气/液、液/固界面上组装有机及有机/无机复合材料的单层膜与多层膜的方法与技术，具有厚度可控、结构可控、有序度可控、易于形成复合膜，易于功能化等特点。当然，与任何方法一样，它也存在基片尺寸、形状的局限性，但它作为研究薄膜结构与功能关系，构筑某些模型体系具有不可替代的作用。因此，LB 膜与化学、物理、生物、医学、电力学和光学等学科有一定关联，形成多学科的交叉点和生长点。

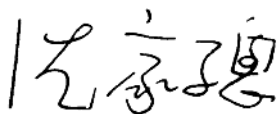
近几年，欧洲、美国和日本等在这一领域的研究十分活跃，在我国，已有不少研究小组在这个领域进行研究，一些研究成果具有很强的国际对话能力。国外已有 LB 膜专著出版，但在国内尚无一本系统介绍 LB 膜方面的著作问世。此次欧阳健明博士撰写了国内第一本系统介绍 LB 膜原理、性质、表征和应用的专著，将极大地方便国内从事该领域工作的研究者和学生的学习和参考。

本书的特点是循序渐进，从单分子膜到 LB 膜，从 LB 膜的

基本原理到 LB 膜的性质表征，再到 LB 膜的应用。在介绍国际领先方向的同时，着重介绍了我国 LB 膜研究的现状和水平，综述了国内许多研究小组的研究成果。

本书作者欧阳健明博士多年从事 LB 膜领域研究，积累了大量资料，并有丰硕的研究成果。特别是在将两亲配体及其配合物的 LB 膜用作电致发光器件的发光层方面、LB 膜的光电子能谱方面以及生物分子的 LB 膜等方面作出了一些有意义的工作。我相信此书在理论与实践结合上，深入浅出地叙述 LB 膜的原理与应用，达到了较高的境地。

本书的出版将吸引更多的关心膜结构与膜器件的工作者，特别是年轻人来关心这个领域，投身到这个领域中来，为科技兴国献出一份力量。



1999 年 7 月 24 日

沈家骢先生系吉林大学教授，中国科学院院士

前 言

LB 膜是一门集化学、物理、生物、医学、电子学和光学于一体的边缘科学。因其具备如下优点而受到人们的重视：(1) 可以有效地控制膜厚，在 1 - 100 纳米内形成均一的超薄膜；(2) 可以在分子水平上保持膜内分子的有序排列，充分利用它们的各向异性；(3) 通过成膜分子之间的相互作用以及单分子层之间的相互作用，可以将一些功能分子组装到单分子膜和 LB 膜中，构筑具有特殊结构、性质和功能的杂化型分子超薄膜；(4) 制膜所需的能量低，一般可在常温常压条件下进行。因而，LB 膜作为高度有序的分子集合体，不论从新材料、生物技术还是从微电子学的角度来看，均不失为一种比较理想的分子超薄膜，是承担下一个世纪科学与技术革新重任的功能材料之一。近几年，美国、日本和德国在该领域的研究十分活跃。在我国，也已有不少研究小组进行这个领域的研究，成为化学、物理和生物等学科中的一个很活跃的领域。尽管在国外已有 LB 膜专著出版，但在国内尚无一本系统介绍 LB 膜方面的著作问世。

该书得到了许多老前辈和国内同行的大力支持和帮助，并为该书提供了许多的照片和论文抽芯本。如吉林大学沈家骢院士、北京大学朱珠瑶教授、黄春晖教授、刘忠范教授、南京大学邵子厚教授、山东大学杨孔章教授、张人杰博士、长春应化所席时权教授、北京感光所江龙教授、刘鸣华教授、香港大学任咏华教

授、浙江大学徐志康教授等，特别是吉林大学张希教授和东南大学陆祖宏教授对初稿提出了许多宝贵的修改意见，沈家骢院士在百忙之中为本书写序，对笔者的工作表示支持与肯定。在此，均表示深深的感谢。该书引用了大约 900 篇参考文献，相当一部分文献还来不及与各位作者联系，在此，向被引用的作者表示我深深的敬意和感谢。

该书的特点是循序渐进，从单分子膜到 LB 膜，从 LB 膜的基本原理到 LB 膜的形成、性质、表征，再到 LB 膜的应用。在介绍国际领先方向的同时，着重介绍了我国 LB 膜研究的现状和水平。

本书同时得到了暨南大学出版社基金、教育部科技重点项目基金和广东省自然科学基金的资助。

由于时间和水平所限，内容取舍很可能挂一漏万，错误和不妥之处在所难免，诚望专家与读者批评指正。

欧阳健明

1999 年 7 月 30 日

目 录

序	1
前言	1
第一章 单分子膜及 LB 膜	1
1.1 单分子膜及 LB 膜的发展历史	1
1.2 单分子膜的制备	5
1.2.1 LB 系统	5
1.2.2 铺展溶液的制备和单分子膜的铺展	6
1.2.3 制备单分子膜的实验环境	8
1.3 单分子膜的性质	9
1.3.1 表面压与表面压 - 面积等温线	9
1.3.2 单分子膜的相	11
1.3.3 单分子膜的表面电势	17
1.4 混合单分子膜	18
1.5 单分子膜的稳定性	25
1.6 影响单分子膜性质和状态的因素	27
1.6.1 成膜材料自身的性质	27
1.6.2 亚相性质的影响	32
1.6.3 温度的影响	48
1.6.4 其他因素的影响	49
注释	51

参考文献	52
第二章 LB 膜的类型、制备和反应	61
2.1 LB 膜的类型	61
2.2 LB 膜的制备	63
2.2.1 垂直提拉法	63
2.2.2 水平附着法	68
2.2.3 亚相降低法	69
2.2.4 单分子层扫描法	70
2.2.5 扩散吸附法	71
2.2.6 聚合物 LB 膜的类型和制备	72
2.3 混合 LB 膜及交替 LB 膜	73
2.3.1 混合 LB 膜	73
2.3.2 吸附混合 LB 膜	74
2.3.3 异质交叠 LB 膜	76
2.4 LB 膜材料	77
2.5 LB 膜积累后的二次操作	77
2.5.1 在 LB 膜中形成骨架结构	77
2.5.2 LB 膜的剥离和重组装	78
2.5.3 聚酰亚胺超薄膜的制备	79
2.6 膜上化学反应及其影响因素	80
2.6.1 膜上化学反应	80
2.6.2 影响膜上化学反应的因素	84
参考文献	87
第三章 成膜材料	92
3.1 脂肪酸及相关化合物	94
3.1.1 头基	95
3.1.2 烷基链	97
3.2 简单取代芳香化合物及功能配合物	100

3.2.1 简单取代芳香化合物	100
3.2.2 功能配合物	101
3.3 染料	113
3.4 卟啉和酞菁	116
3.4.1 卟啉	117
3.4.2 酞菁类化合物	123
3.5 富勒烯	125
3.6 电荷转移化合物	127
3.7 聚合物	128
3.7.1 两亲聚合物	129
3.7.2 非两亲聚合物	136
3.7.3 其他聚合物	137
3.8 生物化合物	140
3.8.1 磷脂类	141
3.8.2 色素	143
3.8.3 肽和蛋白质	151
3.8.4 其他生物分子	157
参考文献	158
第四章 LB 膜的表征	173
4.1 单分子膜及 LB 膜的紫外 - 可见吸收光谱	174
4.1.1 单分子膜的性质	174
4.1.2 LB 膜中两亲分子的取向和聚集状态	176
4.1.3 气/水界面两亲配体单分子膜与金属离子的 配位	181
4.2 LB 膜的红外光谱	182
4.2.1 红外透射光谱	182
4.2.2 掠角入射反射 - 吸收红外光谱法	183
4.2.3 衰减全反射光谱法	184

4.2.4 其他红外光谱技术	185
4.3 LB膜的X-射线衍射分析	187
4.4 LB膜的X-射线光电子能谱	200
4.5 各种显微镜技术	206
4.5.1 扫描隧道显微镜	206
4.5.2 原子力显微镜	208
4.5.3 荧光显微镜	212
4.5.4 Brewster角显微镜	216
4.6 LB膜的荧光光谱	218
4.7 表面增强拉曼光谱和表面增强共振拉曼散射光谱 ..	223
4.8 其他研究方法	228
4.8.1 电化学	228
4.8.2 椭圆光度法	230
4.8.3 分子动力学模型	230
4.8.4 单分子膜的扩散动力学	231
4.8.5 表面光电压谱	231
注释	233
参考文献	234
第五章 LB膜的应用	243
5.1 生物膜的化学模拟	243
5.1.1 生物膜的结构、功能及其化学模拟	243
5.1.2 LB膜的能量转移	245
5.1.3 生物矿化的化学模拟和膜控晶体生长	248
5.2 电子学领域	254
5.2.1 分子电子器件	255
5.2.2 LB膜在半导体技术方面的应用	256
5.2.3 电致发光器件	259
5.2.4 LB膜的热电器件	270

5.3 光电子学领域	270
5.3.1 光记录材料	270
5.3.2 光电子器件	273
5.3.3 二阶非线性光学材料	279
5.4 传感器及相关领域	285
5.4.1 生物传感器	286
5.4.2 金属离子传感器	289
5.4.3 气敏传感器	290
5.4.4 其他传感器	295
5.5 各种功能 LB 膜	295
5.5.1 导电 LB 膜	295
5.5.2 绝缘 LB 膜	301
5.5.3 催化活性膜	302
5.5.4 磁性膜	304
5.6 制备纳米材料	305
5.7 其他应用	308
参考文献	310

第一章 单分子膜及 LB 膜

1.1 单分子膜及 LB 膜的发展历史

单分子膜是一个既古老又年轻的领域^[1-4]。很早以前，人类就注意到了油脂在水面上铺展的有趣现象。公元前 18 世纪古巴比伦人便在其制造的陶器上用楔形文字记载了这一现象^[5,6]。渔民和航海者早就掌握了在水面上铺展油膜用来平静海浪的方法^[7,8]。

第一次从科学的角度来考察这种现象的是美国政治家福兰克林（Benjamin Franklin, 1706 - 1790）。1774 年，他在给英国皇家科学院的一封著名的通信中^[9]报道了一个十分有趣的实验结果：在英国的一个名叫 Clapham Common 的小池塘水面上，Franklin 倒了一茶勺植物油。他观察到两个有意义的现象：一是这一茶勺油在水面上可以静静的铺展、扩散，这时的水面看上去像玻璃一样平滑，并使约 2000 m² 的池塘水面波浪平服；二是再加更多的油便不再铺展，在水面上形成漂浮的油珠。他还阐述了油膜平息海浪的实用价值和原理。后人估计一茶勺油大约 5 ml，则 Franklin 得到的表面铺展油膜约厚 2.5 nm，与油分子的伸展长度差不多。这就是说，早在二百多年前 Franklin 就制备了单分子层。这篇通信被认为是有关表面化学的最早的科学实验记录。

这方面最早的定量实验是 19 世纪末著名科学家瑞雷夫（Lord Rayleigh, 1842 - 1919）和泡克尔斯（Agnes Pockels, 1862 -

1935) 做的。1882 年, 18 岁的德国学者 Pockels 女士在自己家厨房里的洗槽中做了水面上铺展膜的实验。1890 年, Rayleigh 发现用油酸展开在水面上可以制止樟脑在水面上的“跳舞”, 所用的油酸膜只要 1.6 nm 的厚度就可以了。在同年 Rayleigh 交给英国皇家学会的一篇论文中, 他推测出如果油在水面上达到最大铺展时, 水面上的油应该是一个单分子层。这是单分子层概念的首次提出。Rayleigh 单分子层的发现, 在化学史上树立了一个新的里程碑。

约在同时, Pockels 设计了第一个研究单分子膜的装置: 浅盘、可移动的障条, 加上表面张力测定装置。她提出了将膜控制在一定区域和清除的办法——移动涂蜡障条和刮膜法。她发现当成膜分子平均占有面积大于 0.20 nm^2 时, 覆盖有脂肪酸膜的水表面张力很少变化, 再减少成膜分子的平均面积则使表面张力显著降低。表面张力的这个转变点叫做 Pockels 点。在 1891 年的英国《自然》杂志上^[10], Pockels 报道了如何利用易挥发的溶剂使油更好地铺展在水面上。1893 年, 她又在《自然》杂志上发表论文, 并首次给出了她发明的曲线: 表面压力—面积曲线。1899 年 Rayleigh 对 Pockels 点作出合理解释: 表面膜可想象为分子“浮”在水面上, 在 Pockels 点时表面上的分子恰好彼此靠拢。故膜的可压缩性明显降低, 液面表面张力降低。现在, 单分子层这一概念已成为自然科学中的基本概念, 并已被人们广泛接受。

完整的单分子层理论直到 1917 年才由美国纽约通用电气公司的兰格缪尔 (Irving Langmuir, 1881 - 1957) 奠定^[11]。使他获得诺贝尔奖的实验得出的结论是: 由于吸附的单层膜分子与亚相 (底液) 表面结合, 使单层膜具有高度的稳定性。为证实他的关于短程结合力假说的普适性, Langmuir 开始把注意力转向液体。通过实验, 他证明了分子在液面上是定向排列的。因此, 他于 1932 年获得诺贝尔化学奖。

在他早期的一篇论文中描述了他发明的膜天平^[11]，可以探测分子的形状、大小及在气/液界面的有序性。他的实验主要集中于脂肪酸盐的研究。1920年，他报道了把这类分子从气/液界面转移到固体底物上的实验^[12]，但详细描述这种单层膜转移技术的报告是由他的学生布洛吉特（Katharine B. Blodgett 1898 - 1979）女士给出的^[13]。正是由于他们两人的合作，实现了单分子层的连续转移组装多层组合膜的系统^[14]。这种由气/液界面上的单分子膜转移到固体表面所组装成的薄膜后来被称为 Langmuir - Blodgett (LB) 膜。而气/液界面的单层膜通常被称为 Langmuir 膜（或单分子层膜，单分子膜）。



图 1-1 I. Langmuir 和 K. B. Blodgett

60年代初期，德国科学家库恩（Kuhn）首先意识到运用 LB 膜技术能实现分子膜的组装并构成分子的有序系统。Kuhn 第一次在 LB 膜中引入了具有光活性的染料分子，这对 LB 膜的发展产生了重大的影响。Kuhn 对单分子膜的组装体系和能量转移做出了卓越的贡献，使 LB 膜的研究从此进入了一个新的阶段，代表着现代 LB 膜研究的开始^[15]。此后，由于物理学、化学、生物学及电子技术专家的共同努力，使 LB 膜技术不断地发展和完

善,无论是研究方法,还是研究内容不断取得进展,对 LB 膜的力学性质、光学性质、电学性质、流变性质、透过性质、化学性质及各种功能均有了深入的了解。80 年代,运用 LB 膜技术发展了分子组装术,成为开发新材料的重要手段和高新技术研究领域的一个热点^[16,17]。并于 1982 年举办了第一届 LB 膜国际会议。

现在,计算机控制的膜天平可以方便地制备出各种稳定性很好的 LB 膜。LB 膜在固体物理学、表面化学、光化学、微电子学、材料学和膜生物学等领域中巨大的科学价值和应用潜力已经引起人们的极大关注^[18]。在物理学中, LB 膜被广泛用作低维物理研究的模型和低维物理器件的制作。某些具有特殊结构的 LB 膜则被用于集成光学和热电、铁电器件的研究。化学家们利用 LB 膜来研究他们关心的有序介质中物质的化学行为。LB 膜的独特性质,使它可以用作生物膜的简化模型和模仿生物体内分子上信息和能量传递,并实现人工模拟生物膜的离子输运和植物的光合作用。在更为引人注目的电子学方面,人们已充分认识到 LB 膜所具有的潜力,各国的科学工作者已做出了基于 LB 膜的各种原型器件和实用器件^[17,19-26]。

现在,已有不少期刊开辟专栏介绍 LB 膜方面的工作。如 *Langmuir*, *Thin Solid Films*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, *Journal of Colloid and Interfacial Science*, *Supramolecular Science*, *Material Science and Engineering C* 等。近年来,国际 LB 膜会议相继召开^[26-36],对作为分子工程的 LB 膜的结构、研究方向等提出了建议,对新膜的合成,制备技术的改进,分子畴的特性,敏感器件的制造和探索 LB 膜在各个领域的应用进行了广泛的探讨。

我国科学家也预见到了 LB 膜在电子器件发展中的重要作用,积极开展了分子电子学和分子工程的研究工作^[37-41]。1987 年举办了第一届全国 LB 膜会议,1988 年举办了第一届中日双边 LB 膜会议,将 LB 膜的研究推向了一个高潮。中国的 LB 膜研究

亦达到国际水平,取得了长足发展,并成立了有序分子膜专业委员会。特别是近两年,先后在国内主办了四次国际会议^[33-36]。作为基础研究的重大课题已经多次纳入了国家科研计划之中。研究课题包括:能量转移^[42,43],太阳能电池^[44,45],可逆光信息存储^[46]和光开关,波导膜^[47,48],光敏和气敏薄膜^[49-51],以及高分子导电薄膜^[52-53]等功能膜^[54-61],并进行了多种生物分子功能材料的研究^[62-64]。

1.2 单分子膜的制备

1.2.1 LB 系统

LB 系统包括五个主要部分:(1)水面上使膜展开的 LB 槽;(2)用于表面压缩的部件(屏障);(3)测定表面压的电子天平;(4)单分子膜累积的上下运动机构;(5)LB 装置的控制及数据处理的计算机。

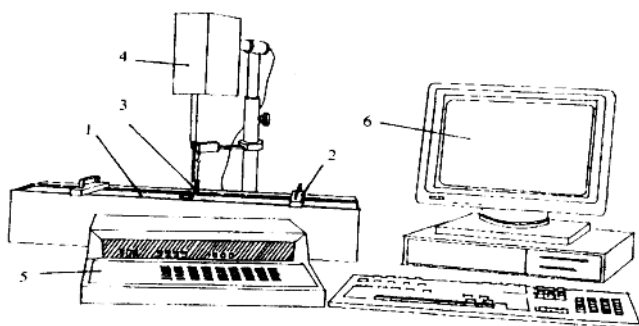


图 1-2 Langmuir 膜天平

- (1) 亚相及膜;(2) 障条;(3) 浮片;(4) 提膜器;
(5) 前台操作;(6) 微处理机