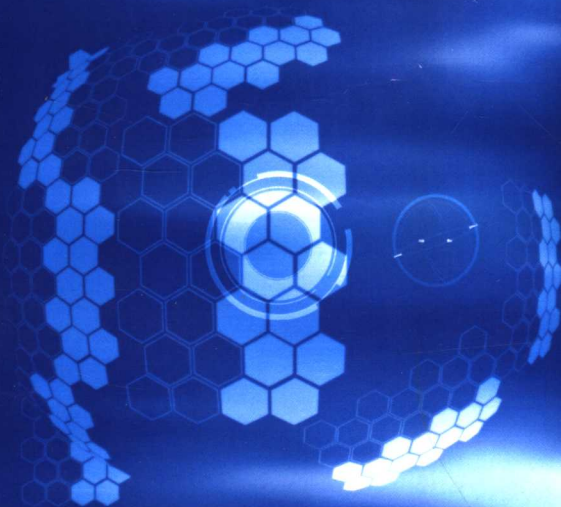


金属铜腐蚀的防护

——分子自组装膜的缓蚀作用

王春涛 著



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

金属铜腐蚀的防护

——分子自组装膜的缓蚀作用

王春涛 著

中国石化出版社

内 容 提 要

近年来分子自组装膜已成为各学科的研究热点。本书介绍分子自组装膜在金属铜腐蚀防护中应用的最新研究成果。全书共7章。第1章综述自组装技术的产生、发展及在金属腐蚀防护中应用的进展,第2章介绍研究方法,第3章较深入讨论了缓蚀功能自组装膜的电化学,第4章讨论自组装膜的形成结构、量子化学研究和形成机理,第5章探究外加电场对自组装膜的影响,第6章概述组装纳米粒子的研究进展,第7章介绍纳米粒子自组装膜的缓蚀作用。

本书不仅对各类从事分子自组装膜和金属腐蚀与防护的研究人员有重要的参考价值,而且可供相关专业的科研人员、高校教师、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属铜腐蚀的防护:分子自组装膜的缓蚀作用/王春涛著.
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 7-80229-048-1

I. 金… II. 王… III. 薄膜-应用-铜-防腐
IV. TG178

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 069073 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 4.5 印张 121 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

定价:15.00 元

前 言

自组装膜是分子在溶液(或气态)中自发通过化学键牢固地吸附在固体基底上而形成的有序分子膜。由于其堆积紧密、结构稳定,因而具有防止腐蚀、减少摩擦及降低磨损的作用。自组装膜的空间有序性和方便灵活的分子设计,使其成为研究有关表面和界面各种复杂现象的理想模型体系,为从分子、原子水平上研究、认识有序性生长、润湿性、粘着、润滑、腐蚀等现象提供了深入理解的机会。

自组装技术在金属腐蚀与防护领域有广阔的应用前景和重要的理论价值。解释缓蚀机理需要了解金属缓蚀剂在金属表面的微观吸附状态。例如:分子的取向和排列方式。然而,运用常规的涂层方法直接获取分子取向和排列特征十分困难。因此,在金属电极表面组装有序分子膜对探求金属和缓蚀剂吸附层界面间的详尽信息具有极其重要的意义。近年来虽有少量关于铁、铜等金属表面上的自组装膜在抑制金属腐蚀方面的研究报道,但研究体系主要集中在直链饱和烷基硫醇的自组装膜上。考虑到有些自组装膜不稳定,在液相介质中或在电场作用下有可能脱落,选择合适的自组装体系,制备在不同环境下稳定而牢固的自组装膜,显得至关重要。

本书的研究目的在于用自组装技术在金属铜表面上

制备具有优良缓蚀性能的有序分子膜，并从理论上分析各种因素对膜质量的影响，对其成膜过程、膜的结构、分子的取向排列等进行深入的分析，进而研究自组装膜的形成机理，为选择合适的自组装体系以及制膜条件提供实验和理论依据。利用电化学方法，对铜表面上形成的自组装膜进行处理，进一步改进膜的质量，从而形成牢固稳定的自组装膜，为自组装技术在金属腐蚀与防护领域的应用开拓新途径。

1. 研究体系和研究方法

本论文选择了含有 N 原子的吡啶和含有 N、S 原子的硫脲两种体系，利用过渡金属与含有 N 原子的吡啶和含有 N、S 原子的硫脲之间的配位作用，在金属铜表面上分别制备了吡啶、吡啶 + 硫醇、硫脲、硫脲 + 硫醇等几种自组装分子膜，利用极化曲线、循环伏安和交流阻抗技术等电化学手段测定各种自组装膜的缓蚀效率，研究分子自组装膜的表面覆盖度、缺陷大小等；用扫描隧道显微镜 (STM)、扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜的形貌和空间分布、排列方式，并用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等表面分析技术对膜的成分和分子的取向进行表征，从更深层次探讨有序分子膜的形成机理；利用量子化学从头计算 (*ab initio*) 法，采用 HF/LANL2DZ 赝势 (pseudo-potential) 基组，从理论上分析吡啶、硫脲分子与金属铜之间相互作用的本质，为从分子水平上研究自组装膜提供理论依据。首次利用外加电

场的方法，对硫脲和硫醇的混合自组装膜进行处理，得到了缓蚀效率很高的膜。利用外加电场的方法是一种全新的思路，这对于拓宽自组装技术的研究范围和应用范围具有重要的理论意义和实际意义。

2. 吡唑(CZ)和乙烯基吡唑(NVC)自组装膜的电化学研究

电化学交流阻抗谱显示，吡唑类分子能够在金属铜表面上形成自组装膜。随着组装时间的延长，电荷传递电阻增大，双电层电容减小，常相位元件的指数 n 值增大，膜的致密度和稳定性增强。乙烯基吡唑分子在铜上自组装膜的形成过程可以分为最初的快速吸附和随后的慢速重排过程。在 $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的乙醇溶液中，吡唑和乙烯基吡唑在金属铜表面上达到饱和吸附的时间为 24h 左右。吡唑和乙烯基吡唑在金属铜表面上的吸附服从 Frumkin 吸附等温式，分子间的 $\pi-\pi$ 芳香作用增加了膜的稳定性。

极化曲线测试表明，当不同浸泡时间的吡唑和乙烯基吡唑自组装膜在铜表面上形成以后，阳极反应和阴极反应均被抑制。随着组装时间的延长，膜对金属腐蚀反应的抑制作用增强。这两种自组装膜增加了铜的阳极溶解反应的电荷传递电阻，同时，这两种自组装膜作为隔离层阻止了溶液中的氧和 CuCl_2 的扩散。这主要是膜的覆盖度较大，缺陷以及针孔的数量和大小都变小引起的。

乙烯基吡唑自组装膜和吡唑自组装膜相比,前者的致密度和缓蚀性能都高于后者,缓蚀效率分别为 93.3% 和 91.1%。这是由于乙烯基吡唑分子中 π 电子的离域性比吡唑分子大。为了进一步提高这两种自组装膜对金属铜腐蚀的保护能力,我们用 $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 浓度的十二烷基硫醇(DT)对其进一步修饰,制备了混合自组装膜。研究发现,在乙烯基吡唑溶液中经过 24h 浸泡形成自组装膜后,再在十二烷基硫醇溶液中浸泡 30min,形成混合自组装膜(24h NVC + 30min DT);在吡唑溶液中经过 30min 浸泡形成自组装膜后,再在十二烷基硫醇溶液中浸泡 30min,形成混合自组装膜(30min CZ + 30min DT),这两种混合自组装膜具有较高的致密度和较好的缓蚀效果,缓蚀效率分别为 94.2% 和 95.1%。

3. 吡唑类自组装膜的形貌结构

XPS 和 FTIR 证实了乙烯基吡唑分子在金属铜表面上的吸附,乙烯基吡唑分子不是平躺在金属铜的表面上,而是略微倾斜地吸附在铜表面上。STM 图像显示,CZ 分子有序而致密地排列在 Cu(111)的表面上。图像清楚地显示出分子的内部结构,每个亮点由三部分组成,与吡唑分子的三个芳香环的结构相对应。分子的密排方向和基底 Cu(111)的 $\langle 110 \rangle$ 方向平行。分子密排方向的夹角为 60° 或 120° 。吡唑分子的高度为 $0.030 \sim 0.039\text{ nm}$ 。沿着分子的密排方向,相邻分子之间的距离大约为 0.77 nm ,具有 (3×3) 的结构。

量子化学计算结果表明, 乙烯基吡啶的最高占据轨道(HOMO)能量比吡啶的高, 而最低空轨道(LUMO)能量比吡啶的低, 乙烯基吡啶在金属铜上的吸附能的绝对值大于吡啶在金属铜上的吸附能。说明乙烯基吡啶分子比吡啶分子具有更强的吸附在金属铜表面上的能力。吡啶分子和乙烯基吡啶分子中 N 原子的电荷密度, 都比同一分子中各 C 原子的电荷密度更负。这两种分子中的 N 原子比其他 C 原子更容易接近铜表面, 使乙烯基吡啶和吡啶分子在铜表面上以一定的倾斜角吸附在铜的表面上。这从理论上为 XPS 和 FTIR 的实验结果提供了佐证。

4. 硫脲及其衍生物与硫醇的混合自装膜研究

交流阻抗和极化曲线测试结果表明, 硫脲分子不能在金属铜的表面上形成致密的自组装机膜。而烯丙基硫脲、苯基硫脲能够形成致密的自组装机膜。其成膜能力大小顺序为: 苯基硫脲 > 烯丙基硫脲 > 硫脲, 分子中 π 电子的离域性越大, 成膜能力越强。苯基硫脲共轭分子更容易吸附在金属铜的表面上。

经过量子化学计算, 从最高占据轨道 HOMO 的能量分析, 苯基硫脲 > 烯丙基硫脲 > 硫脲, 苯基硫脲最容易给出电子进入到金属铜的空轨道中配位, 烯丙基硫脲次之, 而硫脲的供电子能力最小。从最低空轨道 LUMO 的能量分析, 苯基硫脲 < 烯丙基硫脲 < 硫脲, 苯基硫脲最容易接受金属铜的 d 电子形成反馈键, 烯丙基硫脲居中, 硫脲形成反馈键的能力最小。量子化学的计算结

果为前面的电化学结果给予了理论上的支持。XPS 谱图证明了苯基硫脲自组装膜在金属铜表面上的形成，膜的厚度为 0.339nm。SEM 观察的结果显示，苯基硫脲自组装膜覆盖在金属铜的表面上，除了化学吸附的自组装膜外，表面还有物理吸附的配合物的聚集体。

苯基硫脲与十二烷基硫醇混合自组装膜、烯丙基硫脲与十二烷基硫醇的混合自组装膜都是较为致密的自组装膜，二者对金属铜在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的腐蚀，均有较好的缓蚀作用，缓蚀效率分别为 91.2% 和 95.6%。

在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中，以上两种混合自组装膜经不同电位的交流电处理后，膜的质量和缓蚀效果均有显著提高，最大缓蚀效率达到 98.5%。XPS 谱图显示，交流电处理后，混合膜的质量得以改善，这可能是 NaCl 溶液中的 H_2O 分子和 Cl^- 结合膜中的铜离子和 PT 或 AT 分子，形成复杂的络合物所致。交流电处理后，膜的厚度为 0.774nm。而且，无论交流电处理与否，这两种混合膜在较宽的电位范围内均表现出很强的稳定性。

5. Au、Ag 纳米粒子在铜表面上的自组装膜及其对铜的缓蚀性

油酸钠保护下，用 NaBH_4 分别还原 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 溶液，获得 Au、Ag 纳米粒子胶体溶液。这种方法制得的 Au、Ag 纳米粒子可以在新鲜的金属铜表面形成自组装膜。自组装时间的不同，可以获得不同质量的

自组装膜。用循环伏安法、电化学交流阻抗和 X 射线光电子能谱对此自组装膜进行了表征。

对空白铜电极和 Au、Ag 纳米粒子组装了 1h 的铜电极分别进行循环伏安实验发现，在第一次扫描曲线上，Cu(0)到 Cu(I)的氧化峰的峰高与空白铜的相比明显降低，这说明 Cu(0)到 Cu(I)的氧化过程被 Au、Ag 纳米粒子在铜表面的自组装膜抑制了，且 Au 纳米膜的抑制作用要比 Ag 纳米膜大得多。

电化学交流阻抗结果显示，相同浓度的油酸钠在铜表面组装 1 h 的电荷传递电阻虽然远小于组装相同时间的 Au、Ag 纳米粒子膜，但仍有很高的缓蚀效率。这说明，在 Au、Ag 纳米粒子的自组装膜中，虽然起缓蚀作用的不是 Au、Ag 纳米粒子(如果包覆的不完全，还可能起到促进腐蚀的作用)，而是 Au、Ag 纳米粒子和铜电极表面上的一层油酸钠分子，但 Au、Ag 纳米粒子的存在可以明显的提高缓蚀效率。根据 EIS 结果，设计了 Au、Ag 纳米粒子的自组装膜的等效电路，计算了自组装膜的缓蚀效率。由计算结果可知，Au、Ag 纳米粒子的自组装膜的缓蚀效率要比油酸钠自组装膜的要好得多，并且，Au 纳米粒子自组装膜的缓蚀效率要比 Ag 的好。

XPS 结果显示，Au、Ag 纳米粒子修饰的铜表面存在 Au、Ag 信号，但含量很少。总的实验结果表明，Au、Ag 纳米粒子很可能采取三种自组装方式：一是直接吸附到铜表面，二是纳米粒子通过表面吸附的油酸钠直接吸

附在铜表面，三是纳米粒子表面和铜表面吸附的油酸钠分子的尾基相互作用从而形成双层膜。我们认为，从 Au、Ag 纳米粒子自组装膜较大的缓蚀作用来看，形成双层膜的可能性比较大。

感谢山东大学化学与化工学院陈慎豪先生对本书工作的亲切指导，感谢李德刚博士在第 6 章和第 7 章中所做的大量工作。

由于作者水平和阅历经有限，书中所述难免有疏漏与错误之处，诚请广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 分子自组装膜概论	(1)
1.1 分子自组装技术的产生与发展	(1)
1.2 分子自组装膜的体系	(4)
1.3 分子组装技术在金属腐蚀和防护中的研究进展 ...	(14)
1.4 有待于解决的问题和进一步研究的思路	(17)
参考文献	(19)
第 2 章 研究方法	(25)
2.1 电极材料和溶液	(25)
2.2 仪器和方法	(26)
第 3 章 咪唑和乙烯基咪唑自组装膜的电化学	(29)
3.1 引言	(29)
3.2 乙烯基咪唑自组装膜的电化学阻抗谱研究	(30)
3.3 乙烯基咪唑自组装膜的极化曲线和循环伏安研究	(40)
3.4 分子结构对咪唑自组装膜性质的影响	(42)
3.5 咪唑和乙烯基咪唑与硫醇的混合自组装膜	(47)
3.6 小结	(52)
参考文献	(53)
第 4 章 咪唑类自组装膜的形貌结构和机理	(56)
4.1 乙烯基咪唑自组装膜的成分和结构分析	(56)
4.2 咪唑自组装膜的形貌	(60)
4.3 咪唑和乙烯基咪唑自组装膜的量子化学研究	(62)
4.4 咪唑类分子在金属铜表面上自组装机理探讨	(66)
4.5 小结	(67)
参考文献	(68)

第 5 章 硫脲衍生物与硫醇的混合自装膜以及	
外加电场的影响	(70)
5.1 引言	(70)
5.2 硫脲及其衍生物自装膜的质量与缓蚀效率	(71)
5.3 苯基硫脲和十二烷基硫醇混合自装膜的研究	(77)
5.4 烯丙基硫脲和十二烷基硫醇混合自装膜	
的研究	(85)
5.5 小结	(89)
参考文献	(89)
第 6 章 组装纳米粒子的研究进展	(91)
6.1 纳米粒子的性质	(91)
6.2 纳米粒子的制备方法	(98)
6.3 组装纳米粒子膜的研究进展	(108)
参考文献	(111)
第 7 章 Au、Ag 纳米粒子在铜表面上的自组装成膜及其	
对铜的缓蚀作用	(117)
7.1 引言	(117)
7.2 Au、Ag 纳米粒子胶体溶液及其自组	
装膜的制备	(118)
7.3 Au、Ag 纳米粒子修饰铜电极的电化学	(120)
7.4 Au、Ag 纳米粒子修饰铜电极的 XPS 测试结果	(126)
7.5 Au、Ag 纳米粒子在铜表面自组装的机理	(128)
7.6 小结	(129)
参考文献	(129)

第 1 章 分子自组装膜概论

超薄有序分子膜是厚度为纳米数量级的分子膜，在科学和技术的许多方面有潜在的应用前景，是凝聚态物理、材料科学、合成化学、结构化学、微电子学、生物膜等研究领域的新的交叉课题^[1-3]。近年来，人们合成出了许多不同构象、不同化学结构的多功能分子，发展了新型的分子组装制膜技术，特别是分子自组装技术。它能够在分子水平上设计和制造出按人们预想的次序排列的分子组合体系，可望在非线性和旋光性光学器件，化学型、生物型或物理型传感器，及在保护层，信息、质量储存材料，表面修饰（润湿性和电化学电极改性等）和合成生物大分子等方面有广泛的应用。

1.1 分子自组装技术的产生与发展

分子组装技术包括 LB(Langmuir-Blodgett)技术及自组装(self-assembly)技术^[4]。Langmuir^[5]于 1917 年发表了一篇系统研究气-液界面膜的论文，测定比较了众多化合物的分子面积和膜的厚度，证实了该界面膜的厚度相当于一个分子的长度。他的学生 Blodgett^[6,7]将界面膜转移到固体基片上形成了 LB 膜，这种技术就是 LB 技术。20 世纪 30 年代，Blodgett 首次将长链羧酸单层膜转移到固体基片上形成了多层膜，实现了分子的超薄有序组装，从此开创了 LB 膜的研究。多种有机化合物被用于 LB 的研究，如长链羧酸^[8]、长链醇^[9]等都是很好的成膜材料，在空气-水界面能形成致密有序单层膜，转移后的单层膜和多层膜通过红外、原子力显微镜、X 射线衍射等手段表征表明取向性、周期性很好。一些功能材料的 LB 膜在光、电、气敏等方面有特殊的性

质,如酞菁衍生物的 LB 膜^[10]对多种气体分子有响应,某些液晶分子^[11,12]的 LB 膜应用于非线性光学和光致变色的研究,主-客体染料分子交替 LB 膜^[13]用于电子转移的研究,酞菁类衍生物 LB 膜光电转换^[14,15]的特性被用于太阳能电池的研制,冠醚衍生物 LB 膜用于离子传输的研究,磷脂等生物分子的 LB 膜用于生命过程的模拟研究。

自组装膜是分子在溶液(或气态)中自发通过化学键牢固地吸附在固体基底上而形成的^[4],所形成的膜称为自组装单分子膜(self-assembled monolayers, SAMs)。自组装概念的提出可以追溯到 1946 年^[16],其原理在 1964 年即见报道,Zisman 和其合作者发表了他们在疏油单分子层方面的工作^[17]。但直到 80 年代,自组装才作为一种专门的成膜技术进行研究^[18]。自组装的基本方法是:将基片浸入到含有活性物质的溶液或活性物质的蒸气中,活性物质在基片表面发生自发的化学反应,以化学键形成二维有序结构。

自组装技术由 Sagiv 于 1980 年首次报道^[18],他将羟基化的 Si 片浸入十八烷基三氯硅烷(OTS)的稀溶液中,OTS 分子吸附在基底表面,然后发生水解,硅表面和 OTS 以 Si—O—Si 键连接形成具有网状结构的单层有序自组装膜。1983 年 Nuzzo 等成功地制备了烷基硫化物在金表面的 SAMs。从此,几种制备 SAMs 的体系逐渐成熟和发展起来,而且,分子自组装在合成的复杂性和表征的深度上也有很大程度的提高,许多自组装体系相继出现,包括硫醇分子^[19,20]和二硫醇分子^[21,22]在金基底,羧酸^[23,24]在氧化铝或银基底,三氯硅烷和三烷氧基硅烷^[25]在二氧化硅和硅基底、膦酸^[26~28]在金属表面等。自组装膜的研究源于对表面的修饰,自组装膜能够控制表面的分子构造、润湿^[29]、腐蚀^[30]、催化^[31]、刻蚀^[32]、蛋白质吸附^[33]、分子识别^[34]、电子转移^[35]等性质。

研究自组装单层膜的同时,Ulman 等人又报道了有机长链分子的自组装多层膜的研究,在多层膜组装中引入了功能分子^[36~38]和金属离子^[39~46],不仅能得到完美的自组装多层膜,

而且还可以用于光、电特性等多方面的研究。1991年, Decher^[47,48]报道了具有相反电荷的聚电解质靠静电力结合形成的多层膜, 他们将带正电荷的固体表面与溶液中阴离子聚电解质接触, 使其表面带负电, 再浸入阳离子聚电解质溶液, 表面即带正电, 如此反复, 形成多层。国内沈家骢^[49-52]的研究小组发展了这种技术, 并将其用于多种体系的研究, 开发了一种固定酶的新技术和复合超微粒的薄膜技术。

近年来, 利用自组装膜技术制备纳米粒子和自组装纳米粒子膜成为又一个新的研究趋势^[53-60]。纳米尺寸的半导体和金属胶体一直是很活跃的研究领域, 它们在光、电、磁及催化等许多领域有着潜在的应用价值。纳米粒子具有量子尺寸效应, 粒子的大小、形态影响它的物理和化学性质。许多研究者将表面活性剂、双层磷脂膜、DNA 等作模板, 通过自组装控制纳米粒子的形成, 这种自组装的纳米粒子不仅在尺度和维度上受到控制, 而且在很大程度上可以影响体系的物理和化学行为。

当今, 将各种自组装膜用于生物大分子的研究是另一个活跃的领域。Lee^[61]在金的表面上组装了遗传物质 DNA, 研究了其电荷传递性质。Garcia^[62]在乙烯乙二醇和甲基为端基的烷基硫醇混合自组装膜上, 吸附了纤链蛋白和细胞。Whitesides 研究了蛋白质在亲水和疏水混合自组装膜上的吸附, 发现蛋白质吸附在疏水位置^[63]。也有报道, 在羧基功能化的聚乙烯乙二醇自组装膜上, 以共价键连接抗体, 可以研究抗原抗体反应^[64]。

此外, 利用自组装技术在制备大分子物质^[65]及超晶格^[66]等方面也进行了广泛的研究。

研究表明, 分子自组装膜具有以下主要特征: 原位自发形成; 热力学稳定; 无论基底形状如何, 其表面均可形成均匀一致的覆盖层; 高密度堆积和低缺陷; 分子有序排列; 可人为设计分子结构和表面结构来获得预期的界面物理和化学性质; 有机合成和制膜有很大的灵活性和方便性。LB 法虽然是第一个在实验室里实现分子有序组装的技术, 但与自组装技术相比有许多不

足：如分子结构必须是双亲性分子；一般为物理吸附，稳定性较低；需要专用的拉膜机，操作复杂。相对于 LB 技术而言，自组装技术的方法简单，无须复杂贵重的仪器，并提供了在分子水平上方便地构造理想界面的手段，得到的膜在有序性和稳定性方面均优于 LB 膜。而且，分子自组装膜从分子、原子水平上提供了对结构与性能之间的关系及各种界面现象深入理解的机会。方便灵活的分子设计使其成为研究、认识有序性生长、润湿性、黏着、润滑、腐蚀等现象的极佳体系；自组装膜的空间有序性，可使其作为二维乃至三维领域内研究物理化学和统计物理学的很好模型；由于其堆积紧密和结构稳定，因而具有防止腐蚀、减少摩擦及降低磨损的作用；生物模拟和生物相容性的本质使其有望在化学和生物化学敏感元件的制备中得到应用^[67]。因而，它将成为研究有关表面和界面各种复杂现象，诸如腐蚀、摩擦、润湿、磨损、粘接、生物发酵和表面电荷分布、电子转移理论的理想模型体系^[68]，在润滑、防腐蚀、催化、刻蚀、非线性光学、分子器件、分子生物学、电子转移等方面都具有广泛的应用前景。

1.2 分子自组装膜的体系

大多数用于自组装的分子在结构上分为三部分^[4]：一是分子的头基，它与基底表面上的反应点以共价键(如 Si—O 键及 Au—S 键等)或离子键(如—CO₂⁻ Ag⁺)结合，这是一个放热反应，活性分子会尽可能占据基底表面上的反应点；二是分子的烷基链，链与链之间靠范德华作用使活性分子在固体表面有序且紧密的排列，相互作用能一般小于 40kJ·mol⁻¹，分子链中间可通过分子设计引入特殊的基团使 SAMs 具有特殊的物理化学性质；三是分子末端基团，如—CH₃，—COOH，—OH，—NH₂，—SH，—CH=CH₂，—C≡CH 等，其意义在于通过选择末端基团以获得不同物理化学性能的界面或借助其反应活性构筑多层膜。