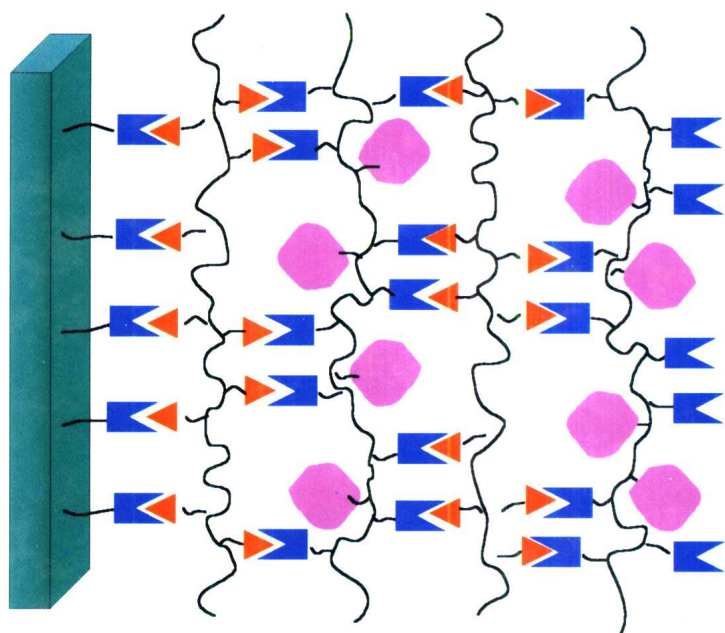


21 世纪科学版化学专著系列

超分子层状结构 —— 组装与功能

沈家骢 等著

CH



科学出版社

21 世纪科学版化学专著系列

超分子层状结构 ——组装与功能

沈家骢 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

超分子化学是关于分子聚集体与分子间相互作用的化学,它与其他学科交叉融合形成超分子科学,被认为是 21 世纪新概念和高技术的一个重要源头。本书集沈家骢院士研究集体及合作者近 10 年的科研积累,详细介绍了超分子结构与功能这一交叉前沿领域的研究成果及发展趋势。内容包括一维、二维及三维层状组装技术,界面组装与表面图案化,无机/有机纳米复合体,新型超分子构筑基元,分子间相互作用的单分子力谱研究等。

本书可供从事超分子化学、材料科学、纳米科学、胶体与界面化学、高分子化学与物理和生命科学等领域的科研人员及研究生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

超分子层状结构:组装与功能/沈家骢等著. —北京:科学出版社,2004
(21 世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-012081-7

I. 超… II. 沈… III. 超分子结构:层状结构 IV. O631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 079087 号

责任编辑:周巧龙/责任校对:柏连海

责任印制:钱玉蓉/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 2 月第 -- 版 开本: B5(720×1000)

2004 年 2 月第一次印刷 印张: 29 1/2 插页: 2

印数: 1—2 500 字数: 566 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

作者名单

(以姓氏笔画为序)

卫 敏	博士	北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室
计 剑	教授	浙江大学高分子复合材料研究所
付亚琴	博士	中国科学院化学研究所
孙俊奇	博士	吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室
李殿卿	博士	北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室
杨 柏	教授	吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室
沈家骢	院士	吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室
张 希	教授	吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室
张文科	博士	吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室
张法智	副教授	北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室
陆 广	博士	吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室
段 雪	教授	北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室
高长有	教授	浙江大学高分子复合材料研究所
高明远	研究员	中国科学院化学研究所
薄志山	研究员	中国科学院化学研究所

前 言

20 世纪 80 年代,法兰西学院诺贝尔化学奖获得者 J. M. Lehn 教授首次提出了“超分子化学”的概念,为科学工作者开拓了广阔的发展空间与创新空间。在短短的十多年时间里,这个概念已被广大化学家所接受并引起了他们的极大兴趣。在该领域内,化学家们相继开展了大量的研究工作,做出了重大贡献,出版了一系列的专著与专门的杂志。目前,超分子化学的学科体系正在形成,并与生命科学、信息科学、材料科学与纳米科学组成新的学科群,推动着科学与技术的发展。

以分子或分子聚集体为结构单元,依赖于分子间作用力组装成超分子体系,从简单结构到复杂结构可分为若干层次。如以结构特征为依据,可分为微粒、线、带与管材、超薄膜与层状结构、三维组装结构(如生命体的组织与器官)等。其中研究得最深入、应用前景最明显的是具有层状结构的多层复合膜,及把多层复合膜与图案化表面结合起来的层状结构,这种结合定会产生新概念与新思路,并为三维组装体打开新的组装途径。虽然层状结构还有许多基础工作要做,但就已有的成果而言,足以开发出一些高新技术与高端产品,如纳米复合涂层、光电功能器件、多功能芯片、微反应器、修饰电极与传感器程控释放的药物、介入疗法器械的涂层与组织工程的支架等。

十多年来,吉林大学化学系我们的高分子研究组及 1996 年成立的超分子结构与材料教育部重点实验室一直以超分子层状结构作为研究主题,并围绕这一主题开展了几个方面的工作,如多层复合膜、纳米-微米图案化界面、修饰的微粒、树枝状分子、单分子力学谱及其他。在本实验室内,导师们与几十位博士研究生一起进行了饶有兴趣的系列研究,并整理出几百篇论文,形成了比较完整的阶段性成果。研究生们在取得博士学位后,在各自的岗位上成长为学术骨干,更可喜的是不少博士仍在坚持超分子体系的研究方向,并做出高水平的成果来。

从 1990 年起,我在浙江大学兼职,与封麟先教授合作,开展了生物相容性的功能界面的研究。1995 年在高分子复合材料研究所内组建了生物大分子实验室。1998 年以来,与德国 H. Möhwald 教授合作进行了层层组装技术与中空微胶囊的研究,并取得了较好的成绩。与我们有几年合作关系的北京化工大学段雪教授的研究集体,在无机层状结构中插入有机组分而形成的功能复合材料的研究方面做出了十分出色而又有实用价值的工作。综合以上几方面的工作,我们以超分子层状结构为主题进行整理与总结,写成本专著。在本书的某些章节中,为了方便读者理解,也适当介绍了国内外同行的一些相关工作。就这些工作来看,偏重于超分子

体系的组装与功能的关系,因此,我们将此书定名为“超分子层状结构——组装与功能”,以此献给读者,敬请国内外同行赐教。

本书分9章来论述:第1章,多层复合膜的组装与功能;第2章,球面组装与中空微胶囊;第3章,插层复合结构的组装体;第4章,纳米尺寸的界面组装与表面图案化;第5章,微米尺寸的界面组装;第6章,生物相容性的功能界面组装;第7章,树枝状分子作结构单元的组装体;第8章,无机微粒作为结构单元的组装体;第9章,超分子体系的特殊谱学——单分子力学谱。由于本书各章稿件是分头撰写的,虽然在内容上尽量作了一些协调,但仍难免有些重复与不一致的地方,请读者见谅。感谢张希教授对全书进行了校正,并对内容、图表等方面提出修改意见。我们还要感谢科学出版社的责任编辑周巧龙同志细致、认真的工作,使此书得以顺利地出版。各个研究组内有许多研究生参与稿件处理、图表绘制等具体技术工作,在此表示我们的谢意!

在近20年的超分子研究过程中,得到了唐敖庆院士的指导与关怀,在他的支持下,我们主办过五次超分子体系的国际研讨会,其中包括两次国际香山会议。深入而富有成效的国际合作与交流使我们受益匪浅,在此我们要特别感谢的有:德国美茵兹大学 H. Ringsdorf 教授、法兰西学院诺贝尔化学奖获得者 J. M. Lehn 教授、美国哈佛大学 G. Whitesides 教授。在这近20年的研究中,我们得到了国家重点基础研究项目(973项目)、国家自然科学基金委的重大与重点项目、杰出青年基金及教育部的重大与重点项目的资助,这是对我们研究方向的肯定,并使我们的工作条件得到充分的保证,在此向有关领导、部门表示衷心的感谢!

沈家骢

2003年9月于长春吉林大学

目 录

前言

第 1 章 多层复合膜	孙俊奇、沈家骢(1)
1.1 层状组装超薄膜与超分子化学	(1)
1.2 层状组装超薄膜的制备方法	(3)
1.3 静电组装技术	(9)
1.4 改进的静电组装技术	(49)
1.5 基于其他推动力的超薄膜的交替沉积技术	(53)
1.6 自组装多层膜的展望	(67)
参考文献	(68)
第 2 章 中空微胶囊	高长有(78)
2.1 引言	(78)
2.2 层状组装的聚合物中空微胶囊的制备技术	(79)
2.3 聚电解质中空微胶囊的基本物理性能	(98)
2.4 微胶囊的渗透调控性能	(107)
2.5 微胶囊的包埋与释放性能	(109)
2.6 囊壁的功能化调控	(118)
2.7 结束语	(119)
参考文献	(120)
第 3 章 插层组装材料	段 雪、张法智、卫 敏 李殿卿(125)
3.1 引言	(125)
3.2 LDHs 插层前驱体的结构特征	(126)
3.3 LDHs 插层前驱体的制备化学	(132)
3.4 LDHs 插层组装体的组装及其结构表征	(137)
3.5 LDHs 插层组装体及其前驱体的功能	(150)
3.6 其他几类层状插层组装体的研究概况	(163)
3.7 结束语	(174)
参考文献	(175)
第 4 章 纳米图案化表面	张 希(186)
4.1 两亲性分子的界面组装	(187)
4.2 树枝状分子的自组装单层膜	(190)

4.3	有机单层吸附膜	(192)
4.4	图案化的交替层状结构	(194)
4.5	结束语	(196)
	参考文献	(197)
第5章	微米尺寸的界面组装	杨 柏、陆 广(199)
5.1	引言	(199)
5.2	以自组织的液体结构为模板来构造大孔新材料	(202)
5.3	固体表面润湿性的图案化	(204)
5.4	表面诱导的自组织的液体图案	(207)
5.5	以自组织的液体图案为模板构造有序微观结构	(209)
5.6	胶体微球的动态自组装与耗散结构	(224)
5.7	结束语	(225)
	参考文献	(226)
第6章	生物相容性的界面	计 剑、沈家骢(231)
6.1	绪论	(231)
6.2	生物医用材料的界面修饰	(232)
6.3	生物医用材料界面的 LB 组装体系	(235)
6.4	生物医用材料界面的自组装单分子层体系	(237)
6.5	生物医用材料界面的层层组装体系	(243)
6.6	磷脂分子自组装超薄膜和细胞膜仿生生物材料	(251)
6.7	生物医用材料界面的嵌段和接枝聚合物组装体系	(252)
6.8	医用支架的层状活性组装设计	(254)
	参考文献	(258)
第7章	树枝状分子的组装体	薄志山、付亚琴(268)
7.1	树枝状分子简介	(268)
7.2	树枝状分子的快速合成方法及外围的功能化	(270)
7.3	两亲性树枝状分子的合成及组装	(277)
7.4	树枝状分子在固体表面的组装——表面的纳米图案化	(306)
7.5	树枝状分子在溶液中的超分子组装	(327)
7.6	展望	(336)
	参考文献	(336)
第8章	无机/有机纳米复合体薄膜	高明远(342)
8.1	纳米微粒的层状自组装方法	(343)
8.2	纳米微粒层状自组装膜的结构	(367)
8.3	CdSe 和 CdTe 纳米微粒层状静电自组装膜的制备及应用	(374)

8.4 纳米微粒层状自组装膜的平面图案化	(393)
8.5 纳米微粒层状自组装膜的其他应用	(400)
8.6 结论与展望	(403)
参考文献.....	(403)
第9章 单分子力学谱	张 希、张文科(411)
9.1 微小力测量的几种常用检测技术简介	(412)
9.2 基于原子力显微镜技术的单分子力谱仪的工作原理	(420)
9.3 单分子力谱与超分子结构	(426)
9.4 展望	(456)
参考文献.....	(456)

第1章 多层复合膜

孙俊奇 沈家骢

1.1 层状组装超薄膜与超分子化学

超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学^[1~5]。不同于基于原子构建分子的传统分子化学,超分子化学是分子以上层次的化学,它主要研究两个或多个分子通过分子之间的非共价键的弱相互作用,如氢键、范德瓦尔斯力、偶极/偶极相互作用、亲水/疏水相互作用及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的结构与功能。超分子化学的出现使得科学家们的研究领域从单个分子拓宽至分子的组装体。随着超分子科学的发展,人们越来越清楚地认识到,超分子化学提供了一条用分子聚集体来创造新物质的途径。超分子科学的出现及发展对于传统的合成化学、材料化学、生命科学和纳米科学与技术产生了深远的影响,同时,这些学科的发展也对超分子科学的发展起到了积极的推动作用。在超分子化学中,组装等同于传统分子化学中的合成,各种新型的、复杂的、功能集成的组装体都可以通过不同分子之间的组装而获得。超分子科学是一门集基础研究与应用于一体的交叉学科,其最根本的目的之一是通过分子组装与复合,以一种更为经济的手段来制备尺寸日益微型化、结构和功能日益复杂的光电功能器件及机器。为实现这一目标,就需要充分理解超分子组装体中结构与功能的关系,在超分子构筑与功能组装之间建立起桥梁,使功能产生于超分子组装之中。这将是科学家们的一个长期的奋斗目标,许多研究者正为这一目标的实现而努力。关于超分子化学发展的趋势,J. M. Lehn 教授指出,通过对分子间相互作用的精确调控,超分子化学逐渐发展成为了一门新兴的分子信息化学,它包括在分子水平和结构特征上的信息存储,以及通过特异性相互作用的分子识别过程实现超分子组装体在分子尺寸上的修正、传输和处理^[6]。这导致了程序化化学体系(programmed chemical systems)的诞生。他预言,未来超分子体系化合物的特征应为:信息性和程序性的统一;流动性和可逆性的统一;组合性和结构多样性的统一。所有这些特性便构成了“自适应/进化程序化化学体系”(adaptive/evolution programmed systems)这一概念的基本要素。考虑到超分子化学涉及到的物理和生物领域,超分子化学便成为了一门研究集信息化、组织性、适应性和复合性于一体的物质的学科。

作为超分子化学中的一个分支,层状组装超薄膜的构筑与功能化一直是超分子科学研究中的热点^[4~5]。在对各种超分子组装体系的研究中,层状组装超薄膜

由于其结构简单且容易控制,制备也相对容易等特点而引起了人们极大的兴趣。层状组装超薄膜的制备是基于分子的界面组装来实现的。一方面,界面上的分子在时间、空间上均处于受限状态,从而可以方便地产生特殊形态与结构的组装体;另一方面,各种先进的表面、界面表征技术的发展,使科学家们能够对各种界面上的超分子组装体进行精确的表征,进而揭示超分子组装体结构与功能的内在联系。这可能是层状组装超薄膜研究能成为超分子科学的一个极其活跃的领域的原因。

层状组装超薄膜既可以是单层的,也可以是多层的。由于构成超薄膜的单层膜的厚度可以小至几个纳米甚至几个埃,所以层状组装超薄膜提供了在有限的空间内、在膜的生长方向对膜的结构和功能进行调节的可能。较之单层膜,多层膜上所负载的物质的数量和种类都可以极大地增加,这将丰富超薄膜的功能并实现功能的集成。同时,在多层超薄膜的构筑中,可以将不同种类和功能的物质按照某种需要进行顺序组装,这将赋予多层膜更新的功能。这种新的功能产生于不同功能的物质的特定组合,是任何一种物质单独所不具备的,即功能产生于组装中的一种表现形式。由于超分子组装体的尺寸通常在 1~10 nm 之间,所以超分子组装技术还是纳米科学与技术制备纳米材料不可缺少的手段。纳米科学研究的对象是那些至少在一维方向上其尺寸介于 1~100 nm 之间的物质。光刻技术和由它发展起来的“柔性刻蚀”技术在纳米科学与技术中占有着极其重要的地位,是获得图案化表面的重要手段,在微电子器件的制备中发挥着重要的作用^[7]。将层状超分子组装技术和表面图案化相结合,是一种制备具有精细结构和复杂组成的纳米组装体的新思路,将为纳米电子器件和纳米机器的研制奠定基础^[8]。由于无法克服光刻极限的制约,用光刻技术和“柔性刻蚀”技术很难获得更小尺寸的结构。超分子组装体由于尺寸在纳米尺度范围内,通过单纯的分子的界面组装,可容易地获得尺寸小于 10 nm 的精细、复杂的图案化结构。由此,可以预言,超分子的界面组装将是构筑纳米结构与制备纳米器件的一种不可忽视的重要方法。

目前,层状组装超薄膜研究已经取得了很大的成就。如:发展了多种层状组装超薄膜的制备技术,使得能够针对不同的物质,选择不同的组装手段来制备超薄膜;也可以对同一类/种物质,采用不同的技术获得不同结构的超薄膜;积累了大量通过对超薄膜组装体结构的调控而实现功能调节的经验;掌握了大量超薄膜结构和功能调整的手段,如单层膜的厚度调控、相邻层(界面)间的扩散控制及多层膜中的相转移问题、层间的能量和电荷转移、图案化超薄膜的制备、膜的稳定性调控等。实际上,超薄膜的研究可以追溯到 20 世纪 30 年代。当时,Langmuir 和 Blodgett 发现将两亲性分子铺展在水面上可形成单层膜^[9,10],并可将此单层膜成功地转移到基片上制备多层膜。从那时起,关于组装超薄膜的制备及其相应性质的研究就引起了科学家们的极大兴趣。20 世纪 70 年代,Kuhn 及其合作者成功地制备了含有给受体的 LB 多层膜,并详细研究了膜中给受体间的 Förster 能量转移与距

离的关系^[11,12]。为了克服 LB 膜的稳定性差和制备需要昂贵的仪器等缺点, Sagiv 等基于硅化学的知识, 发展了通过化学吸附方法制备多层膜的技术^[13]。Mallouk 等基于过渡金属与磷酸盐基团的成盐反应, 用头尾都含有磷酸基团的小分子在固体基片上与过渡金属离子交替沉积, 获得了自组装多层膜^[14]。1991 年 Decher 及其合作者在 Iler 的研究基础上提出了基于阴阳离子静电作用为推动力的制备纳米尺度的复合超薄膜的方法^[15], 这是超薄膜研究的重要里程碑, 由此揭开了层状组装超薄膜研究的新篇章。

1.2 层状组装超薄膜的制备方法

至今, 科学家们已经发展了很多超薄膜制备的方法。基于溶液中自组装过程的超薄膜的制备方法, 概括起来可以大致分为三类: (1) LB 膜技术; (2) 基于化学吸附的自组装技术; (3) 交替沉积技术。它们各具特点又互为补充, 都是制备超薄膜的不可缺少的方法。

1.2.1 LB 膜技术

LB 膜法是将具有脂肪疏水端和亲水基团的双亲分子溶于挥发性的有机溶剂中, 铺展在平静的气/水界面上, 待溶剂挥发后沿水面横向施加一定的表面压, 这样溶剂分子便在水面上形成紧密排列的有序单层膜[见图 1-1(a)]。然后将单层膜转移到固体基片表面, 得到 LB 膜。按改变膜转移时基片表面相对于水面的不同运动方向, 可把 LB 膜的制备分为 X, Y 和 Z 三种方式[见图 1-1(b)]。将基片表面垂直于水面向下挂膜, 使成膜分子的憎水端指向基片, 称 X 法; 将基片反向从水下提出挂膜, 使成膜分子的亲水端指向基片, 称 Z 法; 将基片上下往返运动挂膜, 使各层分子的亲水和憎水端依次交替指向基片, 称 Y 法^[9,10]。LB 膜法实质上是一种人工控制的特殊吸附方法, 可在分子水平上实现某些组装设计, 完成一定空间次序的分子组合。

1.2.2 基于化学吸附的自组装技术

当将某种基底(如金基底)浸入含有特定活性基团的某种物质的溶液中时(如含烷基硫醇化合物的溶液), 这种物质便会通过活性基团自发地吸附于基底上, 形成二维规则排列的单层膜, 这一过程便称为自组装(如图 1-2 所示)^[16], 含有活性基团的分子在固体基片上吸附形成的分子聚集体便称为自组装单层膜, 它是多种作用力协同的结果。自组装膜的种类很多, 它主要包括: (1) 脂肪酸单层膜; (2) 有机硅衍生物单层膜; (3) 有机硫化合物单层膜; (4) 二磷酸化合物多层膜等。

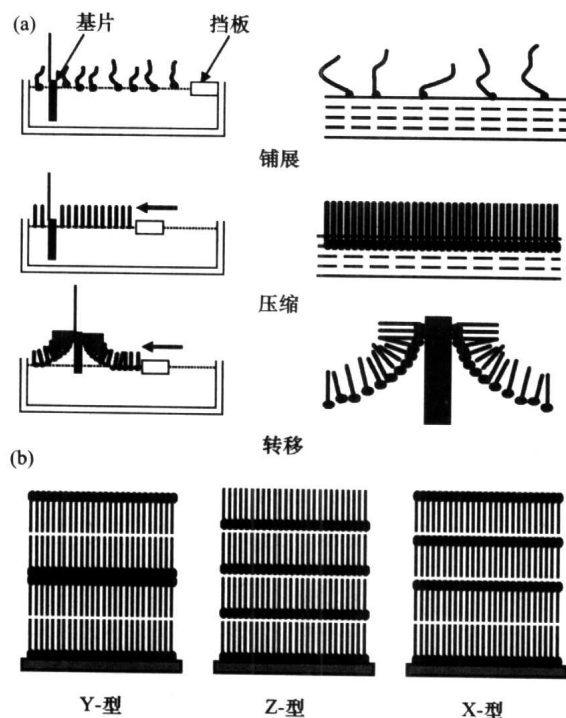


图 1-1 LB 膜的制备过程和结构示意图
(a) LB 膜的制备过程; (b) X-、Y-及 Z-型 LB 膜的结构示意图

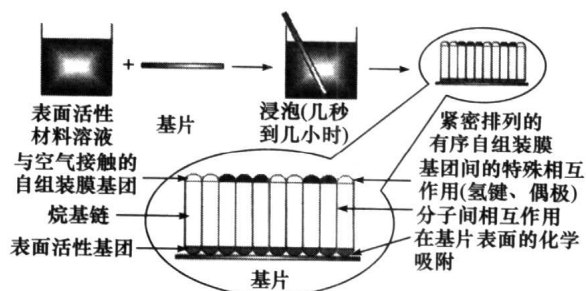


图 1-2 基于溶液吸附的自组装单层膜

注: 这种二维自组装超薄膜形成的推动力包括组装分子与基底的化学键和分子间的相互作用力^[16]

1.2.2.1 脂肪酸单层膜

脂肪酸单层膜是含长烷基链的饱和脂肪酸($C_nH_{2n+1}COOH$)在金属或金属氧化物表面上自发吸附形成的单层膜^[17]。实际上,成膜过程是一个酸-碱反应,即羧

酸盐阴离子与基片表面上金属阳离子的成盐反应。例如, n -烷基羧酸在 Al_2O_3 和 AgO 表面的吸附便属此类反应^[18](图 1-3)。

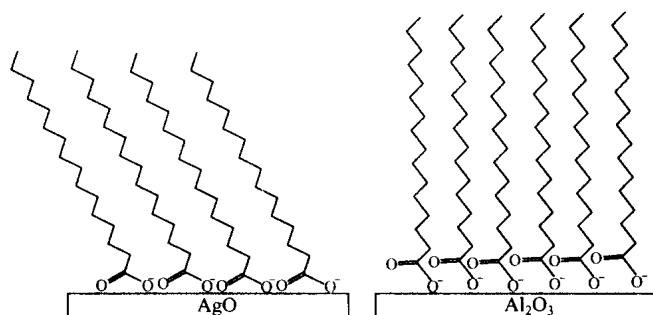


图 1-3 n -烷基羧酸在 Al_2O_3 和 AgO 表面上自发吸附形成的单层膜^[16]

1.2.2.2 有机硅衍生物单层膜

烷基氯硅烷、烷基烷氧基硅烷以及烷基氨基硅烷自组装单层膜的形成都需要一个羟基化的表面。这类自组装单层膜是由于与硅原子相连的易离去基团(如 $-\text{SiCl}_3$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSi}-$ 等)在溶液中水解,并在液/固界面上与基底表面的硅羟基($-\text{SiOH}$)发生原位缩合反应生成聚硅氧烷而形成的^[19]。研究表明,要想获得高质量的烷基三氯硅烷的自组装单层膜不是一件容易的事,其关键是如何控制成膜时溶液中水分的含量。溶液中痕量的水对于有机硅衍生物单层膜的形成具有催化作用。当溶液中水的含量低时,形成的膜不完全,缺陷很多;而当溶液中水分含量过高时,又容易引发溶液中硅烷分子之间的聚合,使膜表面变得粗糙(如图 1-4 所

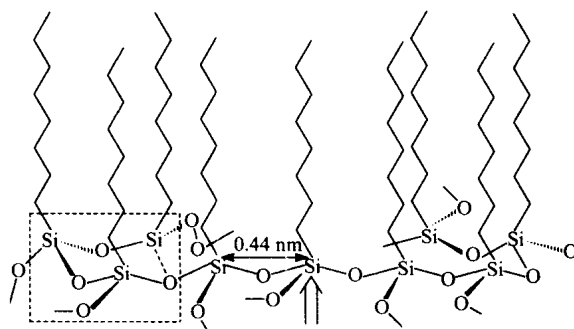


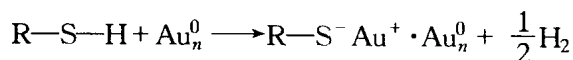
图 1-4 基片与单层膜之间的聚硅氧烷的结构

注:箭头所指的硅羟基既可以和基片上的羟基反应,也可以和另一个聚硅氧烷上的羟基反应^[16]

示)。控制溶液中水分的含量、溶液的温度和组装时间是获得高质量有机硅衍生物单层膜的重要条件。可用作有机硅衍生物单层膜制备的基底种类很多,包括:氧化硅、氧化铝、石英、玻璃、云母、硒化锌、氧化锆,甚至经过紫外光或臭氧氧化过的金表面。

1.2.2.3 有机硫化合物单层膜

含有硫或硒的化合物与过渡金属表面有很强的亲和力,这种强的亲和力可作为有机硫或硒的化合物在金属表面自组装的推动力。科学家们发现了越来越多的可在金表面自发形成自组装膜的含硫化合物,它们包括:烷基硫醇、二烷基硫化合物、二烷基双硫化合物、硫酚、巯基吡啶、巯基苯胺、噻吩、巯基丙氨酸、烷基磺酸盐、硫代氨基甲酸盐、硫脲等。这其中研究最多且了解最深的还是烷基硫醇在 Au(Ⅲ) 表面的自组装。烷基硫醇在 Au(Ⅲ) 表面的吸附动力学的研究表明,在稀溶液中,烷基硫醇的自组装包括两个过程^[20]:第一个过程是一个受扩散控制的 Langmuir 吸附过程,这是一个快过程;而第二个过程则是一个表面结晶化过程,烷基链将经历从无序到有序的转变,从而形成一个类似二维晶体的结构,这是一个慢过程。快过程需要几分钟,当它结束时,膜的接触角接近最终值,膜厚度也达最终厚度的 80%~90%,而慢过程则要持续几个小时。巯基化合物在金表面的自组装实际上是在金表面形成了 Au—S 键,如下式所示:



除了金以外,有机硫化合物还可以在银、铜、铂、汞、铁以及纳米级的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒、金微粒、GaAs、ZnP 微粒等表面形成单层膜。

1.2.2.4 二磷酸化合物多层膜

当磷酸与四价过渡金属离子反应时,生成不溶的磷酸盐。设想如果将磷酸中的羟基用烷基链取代,则这种含有磷酸基团的烷基化合物在含有磷酸的表面通过四价过渡金属离子的参与可自组装形成单层膜^[21]。如果是头尾都有磷酸的烷基化合物,则可与四价过渡金属离子在磷酸盐修饰的表面形成多层膜。图 1-5 给出了一些可用于多层膜组装的二磷酸盐化合物。Mallouk 最早报道了用图 1-5 中的化合物 I 与 Zr^{4+} 在含磷酸盐的表面交替沉积制备多层膜的技术^[22,23]。Katz 用化合物 VI,在 Zr^{4+} 处理过的磷酸盐表面自组装形成单层膜,再将此单层膜用 POCl_3 处理,并水解,又重新获得了含有磷酸盐的表面,再用 Zr^{4+} 处理此磷酸盐表面可以再引入一层化合物 VI 自组装膜^[24,25]。重复上述操作可得到多层膜。这是一种制备非中心对称的多层膜的有效方法,此方法在非线性光学器件的制备中具有重要的应用前景。

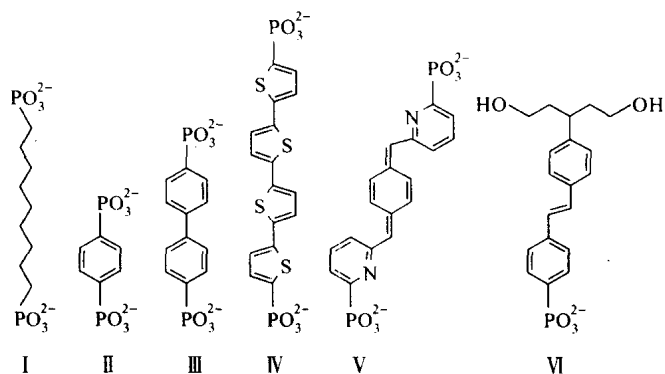


图 1-5 可用于与过渡金属离子交替沉积制备多层组装薄膜的二磷酸盐衍生物

除了二磷酸化合物与过渡金属的自组装以外,基于化学吸附的自组装技术也可以用于制备多层超薄膜,这通常包括两个步骤^[26]: (1) 小分子化合物(如有机硅烷衍生物或烷基硫醇)通过化学吸附形成单层膜; (2) 通过活化,使得活性表面得

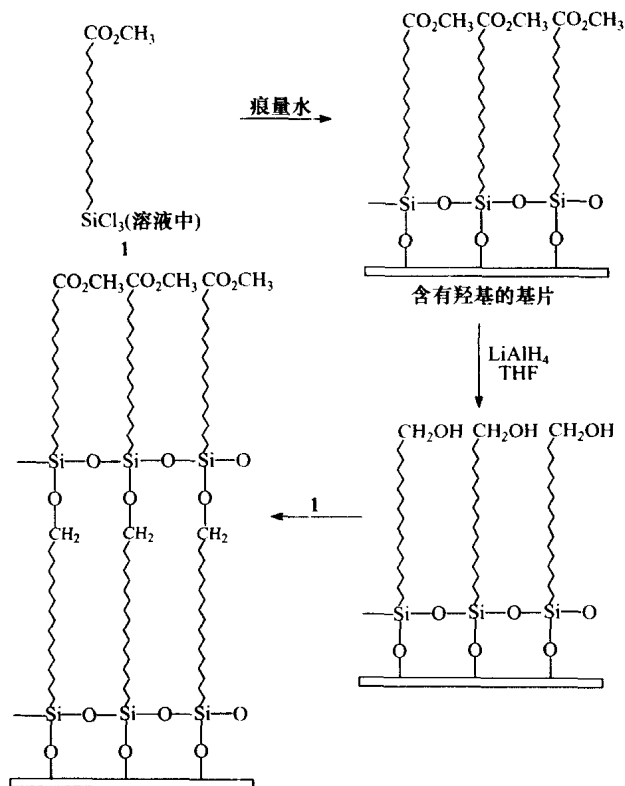


图 1-6 基于 23-(三氯硅烷)羧酸甲酯的自组装而制备多层组装薄膜的过程

到再生从而吸附下一层分子。循环这两步可以制备多层膜。由于层间形成的是化学键(共价键和配位键),这样得到的多层膜具有很好的稳定性。图 1-6 是用 23-(三氯硅烷)羧酸甲酯(MTST)制备多层膜的过程^[26]。MTST 在痕量水的催化下形成自组装单层膜,再用 LiAlH_4 将端基的羧酸甲酯还原成羟甲基,而羟甲基又允许下一层的 MTST 在其上进行组装,循环此操作即可得到自组装多层膜。用这种方法,N. Tillman 成功地在硅基底上制备了厚度约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的 MTST 多层膜。单层膜厚度平均为 3.5 nm/层 ,多层膜的厚度随沉积层数的增加线性增长^[27]。椭圆偏振、吸收光谱和二色性实验都表明多层膜是由结构清晰的单层膜构成的。在多层膜的制备中发现,这种自组装多层膜具有很好的自修复功能,即使由于基团间的反应不可能达到 100% 而在膜制备过程中诱发“缺陷”,但上一层的“缺陷”也能有效地被下一层的组装所掩盖。否则,随组装层数的增加,“缺陷”会在膜中进一步生长和扩散,因而不可能制备厚度为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ (250~500 层)的高质量的多层膜。

1.2.3 交替沉积技术

LB 膜技术和基于化学吸附的自组装技术虽然是制备层状组装超薄膜的非常有效的两种方法,但其本身所具有的一些局限性却限制了它们在实际中的应用。虽然 LB 膜的有序度高、结构规整,但由于层间是亲水/疏水的弱相互作用力,膜的稳定性较差。又由于膜的制备需要昂贵的 LB 膜槽,而且对基底的要求很严格,这些都严重限制了这一技术在实际中的应用。化学吸附的自组装多层膜是通过化学键连接在一起的,稳定性较好,有序度也较高,看起来是一种好的制备自组装多层膜的技术。但是,在实际操作中,快速、定量的化学吸附要求有高反应活性的分子和特殊的基底作保障,由于通常的化学反应的产率很难达到 100%,因而使得用连续的自组装技术制备结构有序的多层膜并不容易。这就需要新的、更简单有效的超薄膜制备技术的出现。

早在 1966 年,Iler 等报道了将表面带有电荷的固体基片在带相反电荷的胶体微粒溶液中交替沉积而获得胶体微粒超薄膜的研究^[28]。当时,这种基于带相反电荷的物质之间的以静电相互作用为推动力的超薄膜的制备技术并没有引起人们的注意。直到 1991 年 Decher 等重新提出静电交替沉积这一技术,并将其应用于聚电解质和有机小分子的超薄膜的制备中,这种由带相反电荷的物质在液/固界面通过静电作用交替沉积形成多层超薄膜的技术才真正引起人们的注意^[29]。这种技术制备超薄膜的过程十分简单,以聚阳离子和聚阴离子在带正电荷的基片上的交替沉积为例,超薄膜的制备过程(如图 1-7 所示)可描述如下^[29]:(1) 将带正电荷的基片先浸入聚阴离子溶液中,静置一段时间后取出,由于静电作用,基片上会吸附一层聚阴离子,此时,基片表面所带的电荷由于聚阴离子的吸附而变为负;(2) 用水冲洗基片表面,去掉物理吸附的聚阴离子,并将沉积有一层聚阴离子的基