

第1章

自组装膜的概论

自组装的概念不是新的，它的基本含义是指由自然界所激发的，并在自然界中的实体，简单得犹如雨滴，或者复杂得犹如根据自然界的原理产生的活细胞，或者在它们的组件中的固有指令。在自组装过程中无需人的介入和干预，它是原子、分子、分子的聚合体与组件自动组合形成排列有序的功能性实体的过程^[1]。人们在自组装现象基础上发展起来了自组装膜（Self - Assembled Monolayers, SAMs）技术，它有助于我们从本质上研究自然界中自组装现象的机理，考察结构和功能的关系，加深对诸多界面现象的认识。自组装膜技术已与 Langmuir - Blodgett (LB) 膜技术一起成为制备二维有序膜体系的基本方法。

虽然 LB 法是进行有序分子构筑的一种有效手段，是 20 世纪 80 年代世界研究的热门课题，但近十年来，它的发展势头已逐渐被蓬勃发展起的自组装膜技术所取代。通过对成膜分子的设计，可以达到人为控制表面状态及其功能的目的。自组装膜是超分子化学的一个重要的新生分支，已成为凝聚态物理、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交叉性前沿课题，是近代化学发展的一个更高层次，目前对它的研究正方兴未

1.1 Langmuir-Blodgett 膜

LB 膜技术是制备有机分子超薄膜的传统方法,出现在 20 世纪初^[7,8],并得到了广泛的发展^[9~13]。它的基本原理是将带有亲水头基和疏水长链的两亲分子在亚相表面铺展形成单分子膜(L 膜),然后将这种气液界面上的单分子膜在恒定的压力下转移到基片上,形成 LB 膜,如图 1-1 所示。根据膜转移(挂膜)时基底表面相对于水面的不同移动方向, LB 膜的制备可以分为三种,即为 X、Y 和 Z 三种方式。把基底表面垂直于水面向下插入挂膜,使成膜分子的憎水端指向基底,叫 X 法;相反地,把基底从水下提出挂膜,使成膜分子的亲水端指向基底,叫 Z 法;将基底在水面上下往返移动挂膜,使各层分子的亲水端和憎水端依次交替地指向基底,叫 Y 法。

LB 法实质上是一种人工控制的特殊吸附方法,可以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装。它在一定程度上模拟了生物膜的自组现象,是一种比较好的仿生膜结构,目前仍然是有序有机超薄膜领域中制备单分子膜和多层分子膜较为常用的分子组装技术。但是 LB 膜自身存在着一些难以克服的缺点,限制了它的实际应用。LB 膜中的分子与基片表面、层内分子之间以及层与层之间多以作用较弱的范德华力相结合,因此, LB 膜是一种亚稳态结构,对热、化学环境、时间以及外部压力的稳定性较弱;膜的性质强烈地依赖于转移过程; LB 膜的缺陷多、成膜分子结构的特殊要求(必须为双亲性分子)、设备的高要求以及成膜过程与操作的复杂性等严重地制约了有序分子膜在半导体、非线性光学材料、生物膜和生物传感器以及分子、电子器件等领域的实际应用^[12]。自组装技术的引入和发展正是人们为了克服上述困难而进行的新探索。

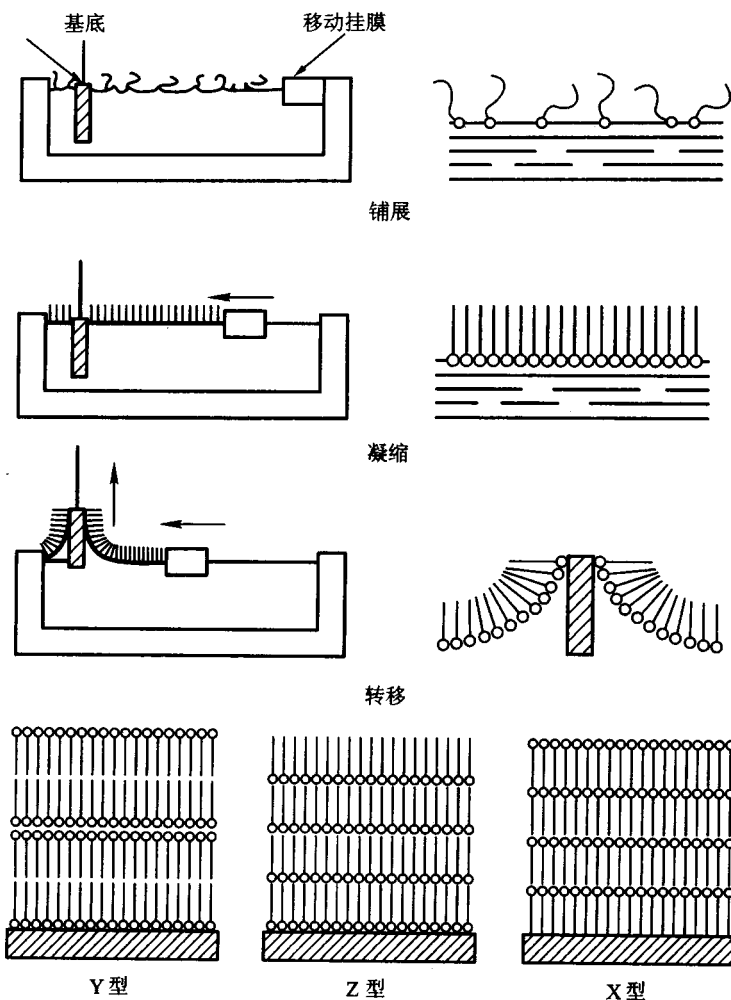


图 1-1 LB 膜的形成示意图

1.2 自组装膜的发展

自组装膜作为超分子化学的一个重要组成部分,正在使化学这个古老学科发生深刻的变化。化学家开始使用物理、生物、材料、器件和工程等交叉科学的知识来研究界面化学。因此,对自组装膜这一重要领域的开始和具有里程碑意义的事情的回顾还是很有意义的。1946年,Zisman发表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^[14]。那时,人们还没有认识到自组装的潜在应用,那篇论文仅仅激发了有限的兴趣。位于Göttingen的Kuhn实验室开展了这一领域的早期工作,他们花了多年时间研究疏水玻璃表面与氯硅烷衍生物的作用^[11]。不过这项工作的真正兴起始于20世纪80年代。1980年,Sagiv^[15]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正烷基二硫化物(di-n-alkyl disulfides)在金表面制备了自组装单分子膜^[16],成功解决了制备自组装单分子膜的两个主要难题:避免了对水分敏感的烷基三氯硅烷,并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的意义,从此几种制备自组装膜的体系逐渐成熟和发展起来^[17]。此外,利用自组装技术在制备多层复合膜^[18]、大分子物质、纳米颗粒^[19]及超晶格等方面也进行了广泛的研究。在过去的10余年中,自组装膜的构造与表征无论在研究的深度方面还是广度方面均有了长足的进步^[17],受到了包括理论物理学家、合成化学家、分析化学家和生物化学家在内的普遍关注,已有一些综述文献发表^[3,12,17,20~23]。其中,金表面上的烷基硫化物自组装膜是目前研究最多和最深入的体系。

1.3 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固-液或气

- 固界面而形成的热力学稳定和能量最低的有序膜^[12](如图 1 - 2 所示)。在吸附分子存在情况下, 局部已形成的无序单分子膜可以自我再生成更完善的有序体系。自组装膜主要包括三种不同性质的相互作用, 例如长链有机分子的头基与基底的化学键合作用、成膜分子的链间范德华力相互作用以及长链内特殊官能团之间的相互作用^[12], 它们推动了自组装过程, 也促进了自组装膜分子在电极表面上由无序到有序的重组过程。

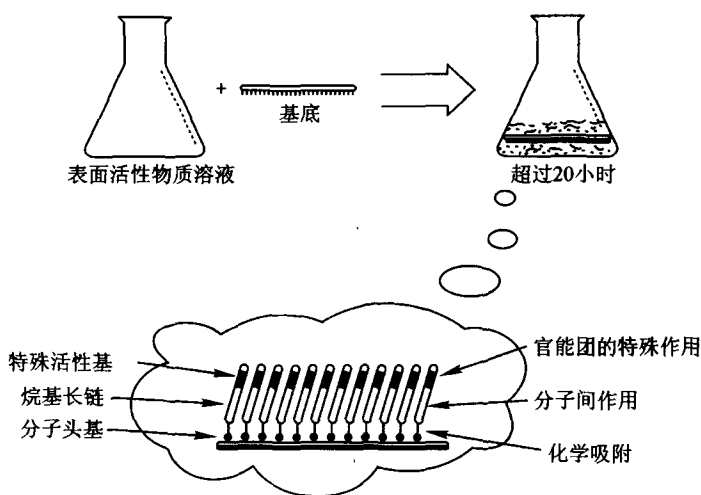


图 1 - 2 自组装过程和自组装膜的结构与主要作用力的示意图

疏醇自组装膜主要包括三部分：分子头基，烷基长链和取代端基

从自组装膜的形成过程可以看出它具备如下特点：

- 简便易得。当金或其他金属暴露在疏醇分子的溶液或气氛中, 自组装膜便可以自发地形成, 它不要求绝氧、无水或真空等特殊环境, 也不需要特殊仪器。在金属上沉积形成单分子膜的第一个过程只需几秒到几分钟的时间。

● 要求简单。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很多弱吸附的杂质。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，它的尺寸和形状可以从宏观到亚微观、从光滑至多孔的范围内变化。

● 取向有序。自组装膜是原位自发形成的，它的热力学稳定和能量最低。它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，自组装单分子层有较高的有序性和取向性，高的密度堆积和低的缺陷浓度等优点。

● 稳定可靠。源于硫原子对金属的亲和力及所成键的强度，自组装膜可以在真空中长时间暴露而不损坏，可以被几乎所有化学的或物理的表征方法进行结构和性质分析。

● 性质多样。无论在组装分子的有机合成方面，还是自组装过程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。若只考虑 ω -取代烷基硫醇系列，末端取代基可以是烷烃（直链，支链，全氟，全氘代）、烯烃、芳香族、卤化物、醚、醇、醛、羧酸、酰胺、酯、胺类或氰等^[24~26]。分子的“主体”（即长链烷基）可以包含杂原子^[27~30]、芳香基团^[31~33]、共轭不饱和链^[34~36]和其他的刚性杆状结构^[37,38]、砷^[39,40]和酰胺等^[41,42]。

● 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结构和表面结构来获得制备预期物理性质和化学性质的界面的目的。如果自组装膜在组成上一致并且是密堆积，那么有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^[22,26,43~45]。以硫醇化合物为基础的自组装膜的多样性、自发性和与溶液分子的缓慢交换，可以制备侧面异相的微观图案表面^[46]。

1.4 硫醇自组装膜的结构

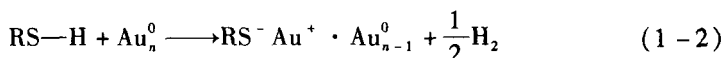
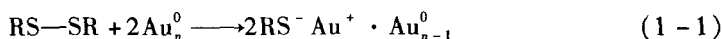
从上面的论述中我们已经知道,硫醇类自组装膜是最有代表性和研究最多的自组装膜体系,文献中已报导过硫醇在 $\text{Au}(100)^{[47,48]}$ 、 $\text{Au}(110)^{[48]}$ 、 $\text{Ag}(111)^{[49,50]}$ 和 $\text{GaAs}(100)^{[51]}$ 等基底上的组装。我们在此结合烷基硫醇在 $\text{Au}(111)$ 的自组装膜的结构简要介绍自组装膜的微观结构。

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 1-2 所示,硫醇自组装膜主要包括三部分:分子头基,烷基链和取代端基。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(即烷基链段,或称亚甲基长链),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均有较为重要的指导意义,可以更精细地研究膜内分子有序化的驱动力,研究成膜分子各部分官能团的作用。

设计成膜分子的头基和尾基,可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等。对这些相互作用的认识可以加深对与其密切相关的结构、润湿性、粘接、润滑,以及特殊电化学性质、光化学性质等方面的认识和了解,推动自组装技术在半导体^[52,53]、非线性光学材料^[54~56]、生物膜^[57]和生物传感器^[58,59]以及分子、电子学器件^[60,61]的深入研究和发 展。从更高层次讲,如果我们对这些相互作用了然在胸,那么就可以直接从分子设计的角度出发,来设计所需功能的体系,真正实现分子工程所既定的目标。

硫醇分子的巯基与基底的结合是一个放热反应。金-硫键的

键合强度一般被推测为 $170\text{J/mol}^{[3]}$ 。用电化学方法求得上述过程的反应热为 $-23\text{J/mol}^{[62]}$ ，与理论预测值比较接近 (-20J/mol ，其中。RS—H, H—H, RS—Au 的键能分别取为 360、435 和 170J/mol)。这样可以把部分已经吸附的分子推在一起，形成紧密堆积的有序组装。金—硫键的性质仍是一个值得讨论的课题，目前常用的有机硫化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是完全相似的，都极有可能形成了金的一价硫醇盐^[4]。



这一过程已被 XPS^[63,64]、FTIR^[24,63]、FTMS^[24,65]、电化学^[65~69]、Raman^[70,71]、椭圆偏振^[69]以及低能氦原子衍射技术研究和部分证实过，但机理仍未十分清楚和完全统一。

有序结构是自组装膜的重要特征，是研究的重要方向之一。电子衍射^[72]、低能氦原子衍射^[73]，扫描隧道显微镜和原子力显微镜^[74]的研究均提示了直链硫醇自组装膜中分子的高度有序排列。如图 1-3 所示，在金(111)面上，硫原子呈六方堆积，键合于表面金 fcc 的三维空穴中，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 0.497nm （单个硫醇分子的占有面积为 0.214nm^2 ），大于硫原子的范德华直径（ 0.185nm ），也大于最近的烷基链间距（ 0.4124nm ）。因此，相邻硫原子之间的相互作用比较小。聚亚甲

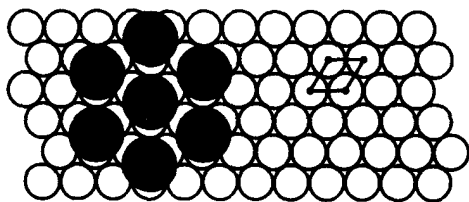


图 1-3 在金(111)电极上的硫醇自组装膜的晶格结构

基链的取向倾斜是为了增大自组装膜中的范德华相互作用力。

在银、铜表面上的自组装膜中的聚亚甲基链的倾斜角度大约是 13° ^[49]。银(111)上相邻点间距离(2.89 Å)与金相似,与铜(2.56 Å)不同。将金属薄膜过久暴露于周围的空气中,会改变银和铜的表面状态,部分地氧化金属银和铜,对硫醇分子的组装过程不利,部分地改变了自组装膜的表面结构。精心制备的银和铜基底上形成的自组装膜一般比金表面上的自组装膜有较少的不对称键^[49]。

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 $21.4 \text{ \AA}^2$,而烷基链的所需面积是 $18.4 \text{ \AA}^2$ ^[49]。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^[49]。如果烷基链的头基 X 的大小与甲基的大小相当或更小,它的化学性质对金表面上的硫醇衍生物自组装膜的结构影响不大。Nuzzo 和其合作者的研究结果表明,对于烷基链长大于 10 个碳原子 ($n \geq 10$) 的硫醇分子的取向主要选取反式构型,不对称键的数目随烷基链长 n 的增加而减少^[75,76]。金表面上的烷基硫醇化合物自组装膜的密堆积程度与晶体状聚乙烯接近,有效地阻止了溶液中分子在这一准晶体层的透过,这是相邻聚亚甲基链间范德华力作用的结果^[29]。

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 $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{X}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{S}(\text{OCH}_3)_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COONH}_2$ 等^[3,17]。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,比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。

1.5 自组装膜的类型

迄今为止,研究的自组装膜体系主要包括:有机硅烷 (RSiX

R_2SiX_2 或 R_3SiX , 其中, R 是硅烷链, X 是氯代或烷氧基) / 羟基化表面 (SiO_2/Si 、 Al_2O_3/Al 、玻璃等) ^[15,77-85] 硫醇 / Au 、 Ag ^[50,71,88-92] Cu ^[16,25,76,86,87,93,94] 双硫醇 / Au ^[95] 醇和胺 / Pt ^[96-99] 羧酸 ^[12,15,76,88] / Al_2O_3 、 Ag 等。按稳定性和物理化学性质, 在金基底上的硫醇自组装膜是最有特性的, 硫化物 (比如烷基硫醇、二烷基二硫化物和二烷基硫化物) 在贵金属表面上有很强的吸附力。自组装膜的类型及其相关性质列于表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 自组装单分子膜体系及其性质一览表

基底	吸附分子	膜/基底键型	分子多功能化类型	膜特征		应用
				物理	化学	
SiO_2 (无定形玻璃或天然氧化物)	$X(CH_2)_nSiCl_3$ 一般 $n = 18$	1. 准 2 维聚硅氧烷网络 2. 偶尔 $Si-O-Si$ 形成于表面的羟基	$X=CH_3$, CO_2CH_3 , $CH=CH_2$, Br, CN 软授体和受体	高稳定性; 低位错; 高取向度; 链轴与表面近 90°	X 可进一步发生化学反应, 通过 $-OH$ 形成二层或多层膜	非线性光学器件, 粘接层
TiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 氧化物	$X(CH_2)_nSiCl_3$ 一般 $n = 18$	同 SiO_2	$X=CH_3$, $CH=CH_2$, CN	可能类似于 SiO_2 上的膜 (几乎还没有表征研究过)	可能类似于 SiO_2 上的膜	保护层, 修饰电极表面
$Au(111)$	$X(CH_2)_nSH$ $[X(CH_2)_nSH]_2$ $n = 1-24$ $RSH; R$, 芳香环	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ $R30^\circ$ $/Au(111)$	$X=CH_3$, CO_2H , $CH=CH_2OH$, NH_2 , 几乎任何硬授体和受体或非极性基团	高热稳定性 ($\sim 200^\circ C$); 高平整性; 链轴与 $Au(111)$ 取向 64°	X 可进一步发生化学反应, 通过 $RSiCl_3$ 与 OH 形成第二层	修饰电极表面, 生物活性表面

续表

基底	吸附分子	膜/基底键型	分子多功能化类型	膜特征		应用
				物理	化学	
Au	$X(CH_2)_nSiCl_3$ 一般 $n = 8$	无化学键, 仅存在聚硅氧烷网络	可能类似于 SiO_2 (几乎还没有研究过)	高热稳定性; 平整性; 取向度高于 SiO_2	同 SiO_2	修饰电极表面
Au	$X(CH_2)_n$ $S(CH_2)_m$ $X, m, n < 20$	$\begin{array}{c} R \\ \\ Au-S \\ \\ R \end{array}$ 配位键	类似于 $RSH, (RS)_2$ 膜	高热稳定性; 平整性和有序度都低于 $RSH, (RS)_2$ 膜	除溶液稳定性低外, 类似于 $RSH, (RS)_2$ 膜	无
Ag (Cu 类似)	$X(CH_2)_nSH$ $n = 1 \sim 24$	$Ag-SR$; 与表面键角可变; 非对称层/Ag (111)	除 Brønsted 酸外, 非羟基基: $CH=CH_2$, CH_3 , CO_2CH_3 , CH 等	类似于 Au 上的膜, 取向 $\sim 78^\circ$	未研究过, Ag 易腐蚀, 变化少于 Au	保护层粘合层
Ag	$X(CH_2)_nCO_2H^+$	$Ag^+ - O_2CR$ 离子键	只研究过 CH_2 假设 $CH=CH$ 等非极性基团也可	热稳定性未被研究过。以晶格态完全伸展垂直于表面	未研究过	同上
Ag	$(CH_2)_nCO_2H$ $XCH(CH_2)_mCO_2H$	同上	$X = -O-, -S-$ $\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$ 等	热稳定性未被研究过, X 决定环状结构; $X = H, m + n = 30$ 时, 成环位于 Ag 的晶格处	未研究过	同上

续表

基底	吸附分子	膜/基底键型	分子多功能化类型	膜特征		应用
				物理	化学	
Al_2O_3	$X(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}^+$, $n = 1 \sim 22$; 其他酸: PO_3H_2 , 酚类等	$\text{Al}^+ - \text{O}_2\text{CR}$ 离子键	CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$ CHCH 其他非极性、非酸性基团	热稳定性 <200℃, $n < 17$, 链无序; $n < 20$, 链有序;取向 75~78°	未研究过	同上
GaAs	$X(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $n = 1 \sim 24$	As—SR	CH_3 和硬授、受基团, 非羟基基团: CO_2H , CO_2CH_3 , OH 等	热稳定性 <200℃. $n = 18$, 链有序	未研究过	修饰 GaAs 器件

1.5.1 脂肪酸及其衍生物类自组装膜 (如图 1-4)

长链的脂肪酸 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$) 是典型的 LB 膜成膜分子,但是它亦可以用于制备自组装体系。脂肪酸衍生物自组装单分子膜是连接 LB 膜与自组装技术的重要桥梁,因而,人们还在继续研究这种系统。

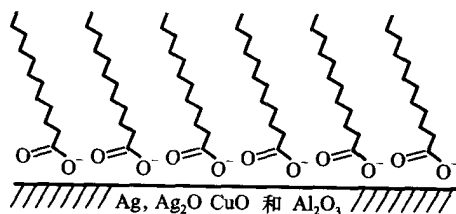


图 1-4 脂肪酸及其衍生物在金属氧化物表面形成的自组装膜

此类自组装体系的构造动力来源于羧基阴离子与金属氧化物（如 Ag_2O 、 CuO 和 Al_2O_3 等）表面阳离子的成盐过程。Allara 和 Nuzzo 在这方面的研究工作开展的比较早，他们较为系统地研究了直链脂肪酸在氧化铝表面形成的单分子膜^[100,101]。Pemberton 等对直链脂肪酸在氧化银表面上的膜结构做了考察^[102]；Tao 等利用接触角等方法比较详细地考察了双炔酸化合物的自组装膜^[103,104]。

1.5.2 有机硅烷衍生物类自组装膜（如图 1-5）

烷基氯硅烷、烷基烷氧基硅烷和烷基胺基硅烷在形成自组装单层膜时要求基片是羟基化的表面。这种自组装的推动力是聚硅氧化物的原位形成，与表面的硅羟基（ SiOH ）通过硅氧键（ Si—O—Si ）连接起来。这种单层膜已经成功地制备在如下的基片上：二氧化硅^[105]、氧化铝^[80]、石英^[106]、云母^[107]、氧化锆^[80]和金^[108]等。

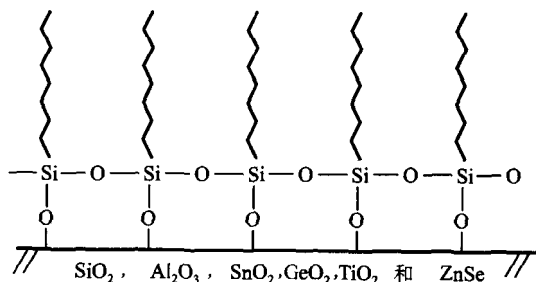


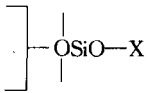
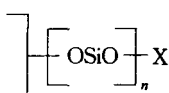
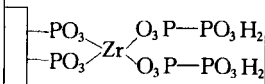
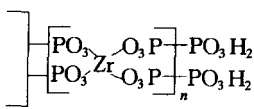
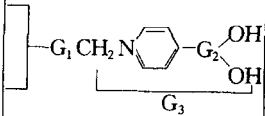
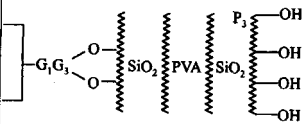
图 1-5 有机硅烷衍生物类自组装膜

构造硅烷衍生物的自组装膜相对来说有一定难度，主要有三个方面的问题：一是溶液中水的含量，完全无水和含水过多均会引起成膜的不完整性^[109]；其二是成膜的控制^[110]；第三是基底的影响^[12]。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均不如羧酸自组装膜或硫醇自组装膜理想。然而，对许多技术应用而言，烃基化合物表面上硅烷衍生物的组装仍然是一

表 1-2 SiO₂ 基底上通过

	第一层		
	试剂	膜结构	试剂
$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{SiO}_2$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{SiCl}_3 \end{array}$	$\left[\right] \text{X}$	1. 转化 X—OH 2. $\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{SiCl}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array} \right]$	1. ZrOCl₂ 2. $\begin{array}{c} \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$
	$\left. \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{I} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{SiI}_3 \end{array} \right\} = \text{G}_1$	$\left[\right] \text{G}_1\text{CH}_2\text{I}$	$\left. \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_3 \quad (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} \right\} = \text{G}_2$

自组装和化学偶合形成的多层膜

第二层	第 n 层	
膜结构	试剂	膜结构
	重复上述 步骤 $n-1$ 次	
	重复上述 步骤 $n-1$ 次	
	1. $(\text{Cl}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$ OH 2. $(\sim)_n$ PVA 3. $(\text{Cl}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$	

种重要的系统。为了提高单分子层的重现性，使制备方法简化，研究人员正在坚持不断的努力。

1.5.3 磷酸盐沉积的自组装膜

基于金属配位原理^[111]，利用双磷酸衍生物构造单分子膜或三维有序的多层膜目前得到了较大的发展^[112~116]。它的原理是基于磷酸化合物与第四副族元素可以生成稳定的不溶性配合物盐。当磷酸基上的一个羟基被取代为烷基链时，生成了一个以金属原子为中心，烷基链向两边伸展的双层膜结构。这种自组装膜的优点主要是热稳定性高，制备方法简单，并且可应用于多种基片。值得一提的是，很多具有生物活性的分子含有磷酸基团，因此这种方法在固定这类生物分子组装体的研究中具有重大的意义。

1.5.4 在硅氢表面上的烷烃自组装膜

硅氢表面上的烷烃自组装单分子膜是在硅表面通过 C-Si 化学键合而形成的自组装单分子膜。Chidsey 和 Linford 利用 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{O}(\text{O})\text{CR}$ 与硅氢表面 ($\text{H}-\text{Si}(111)$ 或 $\text{H}-\text{Si}(100)$) 的多步自由基反应，获得较为致密的自组装膜^[117]。 $\text{Si}-\text{R}$ 与 $\text{Si}-\text{O}(\text{O})\text{CR}$ 的形成无疑增加了成膜性。但是如果在热水中浸泡，表面分子浓度则会有较大的下降，可能是由于 $\text{Si}-\text{O}(\text{O})\text{CR}$ 的还原脱落引起的。为了降低表面酰氧基的浓度，他们又尝试了用烯烃和 $[\text{RC}(\text{O})\text{O}]_2$ 的混合物进行表面反应^[118]。实验证明，在这种情况下同样可以得到致密

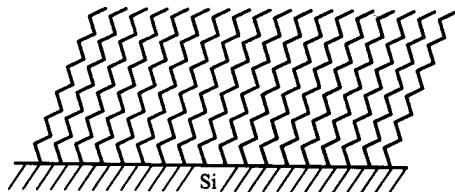


图 1-6 在硅氢表面上的烷烃自组装膜

有序的单分子膜。这类自组装膜在基底上的覆盖度只有 90% 左右, 仍然存在较多缺陷。椭圆偏振与红外的数据表明自组装膜中的亚甲基链与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) 造成的^[90]。尽管此项研究工作起步较晚, 但是它提供了一种把有机功能分子直接固定到半导体表面的极具应用前景的技术。通过自组装技术与分子设计的结合, 在硅表面构造功能性有机薄膜, 从而实现特定的光电性能。

1.5.5 醇、胺类及吡啶类自组装膜

含强极性基团的醇、胺类及吡啶类分子容易在铂等金属表面上发生较强的化学吸附, 形成单分子自组装膜^[96,98]。由于与基底表面的结合作用有时也比较弱, 所以大多数自组装膜的稳定性较差 (但是吡啶衍生物自组装膜的稳定性较好) 和缺欠较多。当组装分子之间存在特殊的稳定作用时 (比如形成氢键等), 自组装膜的稳定性得到极大的增强。

1.5.6 有机硫化物类自组装膜

硫化物在金属表面或半导体表面形成的自组装膜是研究的最深入的一类。目前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是完全相似的, 都可能形成了金的一价硫醇盐。除此之外, 还有硫醚^[131]、双硫化合物^[16]、苯硫酚^[33]、巯基吡啶^[132]和原磺酸盐^[133]等有机硫化物 (如图 1-7 所示)。金表面比大多数其他金属更不易氧化, 所以通常是作为研究自组装膜界面间相互作用的首选基底。银表面上的烷基硫醇自组装膜在结构上比在金表面上更有序^[49], 还研究了在铜^[119]、铂^[120]、汞^[121]、铁^[122]以及胶体金微粒^[123]、GaAs 和 InP 等表面上的有机硫化物自组装膜。吸附分子可以来源于烷基硫醇的有机溶液或烷基硫醇蒸气状态^[3,12,16,17,22,124]。硫醇自组装膜相当稳定, 例如, 在氧气中以紫外线照射^[65,125,126], 暴露于臭氧