

# 自组装单分子膜表面润湿性研究进展

高芒来 陈 刚 张 华

(石油大学(北京)化工学院 北京 102249)

**摘 要** 自组装单分子膜(SAMs)是利用活性分子通过化学键自发吸附在异相界面上形成的稳定和有序的超分子体系。SAMs 在设计制造新型功能材料和分子器件的组装方面都具有极其广阔的应用前景。应用 SAMs 的关键是对其表面性质及其影响因素的透析,本文就 SAMs 润湿性的研究发展作了简单介绍,归纳了分子端基的理化性质、分子端基取向、金属基质 van der Waals 力、基质性质和环境温度等因素对自组装单分子膜润湿性的影响,并对 SAMs 润湿性的研究进行了展望。

**关键词** 自组装单分子膜(SAMs) 润湿性 进展

## Progress of Studies on the Wettability of Self-Assembled Monolayers

Gao Manglai, Chen Gang, Zhang Hua

(Faculty of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249)

**Abstract** Self-assembled monolayers (SAMs) is an ordered molecular assembled system through adsorbing surfactant matter on the solid surface. The factors that can influence the wettability of SAMs are shown as the following: physical and chemical properties of molecular end-group; orientation of molecular end-group; thickness of SAMs; van der Waals forces of the metal substrate; properties of the substrate; solution temperature and so on. . The opportunities for the studies on SAMs wettability are recommended.

**Key words** Self-assembled monolayers (SAMs), Wettability, Progress

自组装单分子膜(SAMs)作为利用活性分子通过化学键自发吸附在异相界面上形成的稳定和有序的超分子体系,是一种热力学稳定、排列规则的单(或多)层分子膜<sup>[1]</sup>。它具有均匀一致、高密度堆积和低缺陷等特性;并可按预先的设计,通过精确的化学控制获得特定功能;具有超分子的结构及界面性质,是研究有关表面和界面各种复杂现象,诸如腐蚀、摩擦、润滑、磨损、粘接和表面电荷分布、电子转移理论的理想模型体系,同时对膜的实际应用具有重要的理论指导意义<sup>[2,3]</sup>。形成自组装单分子膜的体系主要包括有机硅烷/羟基化表面( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 、玻璃等);硫醇/ $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ ;双硫醇/ $\text{Au}$ ;醇和胺/ $\text{Pt}$ ;羧酸/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}$ 等<sup>[3]</sup>,其中长链硫醇在金表面形成的 SAMs 是目前最有代表性和最为广泛的研究体系<sup>[4]</sup>。在 SAMs 体系中,分子的组成、排列、取向和功能化等都以可控方式进行改变和操纵,因而在电子及光学器件、催化、电化学、生物传感器、材料科学、分子识别和分子生物学等方面<sup>[1,5-6]</sup>具有广泛的应用前景,从而成为有

高芒来 男, 38 岁, 博士, 副教授, 主要从事功能超薄膜及其应用研究。E-mail:gml@bjpeu.edu.cn

重质油加工国家重点实验室开放课题(2002-05)

2002-12-20 收稿, 2003-03-22 修回

关学科研究的焦点<sup>[7~11]</sup>。应用 SAMs 的关键是对其表面性质及其影响因素的透析<sup>[12~14]</sup>。表面润湿性在许多工业应用如涂层沉积、印染、提高原油采收率等方面都有很大的用途,从而引起人们极大的兴趣。SAMs 的表面润湿性受不同成膜技术的限制,同时还受到多种因素的影响,如分子端基的理化性质、分子端基取向、金属基质 van der Waals 力、衬底性质和环境温度等等<sup>[15,16]</sup>。以下就各种影响自组装单分子膜表面润湿性的因素进行综述。

## 1 分子理化性质对 SAMs 表面润湿性的影响

### 1.1 端基对 SAMs 表面润湿性的影响

SAMs 表面性质在很大程度上取决于组成 SAMs 分子表面端基的物理化学性质<sup>[15,17]</sup>。例如端基分别为  $-\text{CF}_3$  和  $-\text{CH}_3$  的相同碳链长度的巯基化合物的 SAMs, 其表面性质上有很大差异<sup>[18]</sup>。

SAMs 的厚度(即分子链的长度)可以用下列公式计算:

$$L_E = d \cos(\alpha)n + L_0 \quad (1)$$

$L_E$  为膜的厚度,  $d$  为 C-C 键的长度,  $\alpha$  为碳链倾斜的角度,  $n$  为碳链数,  $L_0$  为  $n=0$  时  $L_E$  的值。利用椭圆光度法测定的端基为  $-\text{CH}_3$  的 SAMs 的  $L_0 = 2.8 \pm 0.9 \text{ \AA}$ , 端基为  $-\text{CF}_3$  的 SAMs 的  $L_0 = 0.3 \pm 0.8 \text{ \AA}$ 。由此可知, 端基为  $-\text{CF}_3$  的 SAMs 比相应端基为  $-\text{CH}_3$  的厚度小。利用原子力显微镜(AFM)分析, 造成这种结果的主要原因是两种 SAMs 的点阵空间和碳链倾斜角度不同; 还有一部分原因是不同端基的 SAMs 的折射率不同, 其差值不随分子链长度的改变而发生变化。

实验结果表明, 同一种液体在不同碳链长度、相同端基的巯基化合物 SAMs 上所测得的接触角数值是基本相同的, 且随链长的增加, 接触角略有增加<sup>[19]</sup>; 在相同碳链长度端基不同的 SAMs 上所测得的接触角的数值不同。SAMs 表面平滑度和均一性不随碳链长度的变化而变化。在相同端基不同厚度的 SAMs 上, 接触角滞后程度基本相同; 在不同端基相同碳链数的 SAMs 上, 接触角滞后程度不同。由此可知, SAMs 表面的润湿性及均一性是由组成 SAMs 分子端基的性质决定, 而与分子链的长度关系不大。

膜的表面润湿性和表面张力关系密切<sup>[20]</sup>。通常, 以  $g_s^{\text{AB}}$  表示 Lewis 酸-碱(或氢键)之间的相互作用力,  $g_s^{\text{LW}}$  表示 Lifshitz-van der Waals(或色散力)之间的相互作用力, 表面张力  $g_s = g_s^{\text{AB}} + g_s^{\text{LW}}$ 。在这个对比两种 SAMs 的表面张力的实验中<sup>[18]</sup>, 全氟化端基的 SAMs 表面上,  $g_s^{\text{LW}}$  对表面张力有主要的贡献, 而  $g_s^{\text{AB}}$  的贡献较小, 但较为显著; 端基为  $-\text{CH}_3$  的 SAMs 的  $g_s^{\text{AB}}$  为零, 对表面能没有贡献, 因此  $g_s^{\text{AB}}$  来源于全氟化端基中 SAMs- $\text{CF}_3$  与极性液体间形成的氢键。在此实验中, 正值的  $g_s^{\text{AB}}$  即表示极性液体和表面为  $\text{CF}_3-\text{CH}_2$  偶极的 SAMs 之间相互吸引的极性力。端基为  $-\text{CF}_3$  的 SAMs 比端基为  $-\text{CH}_3$  的 SAMs 具有更低的表面能, 表明在膜中色散力起主导作用, 因此极性液体在端基为  $-\text{CF}_3$  的 SAMs 的表面上润湿性能更好。

由此可以看出, 分子端基物理化学性质是影响 SAMs 表面润湿性的一个重要因素。

### 1.2 端基取向对 SAMs 表面润湿性的影响

Shon 等<sup>[21]</sup>研究了巯基烷烃分子末端  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  键的取向对 SAMs 的润湿性和摩擦力的影响。在由奇数碳原子的巯基烷烃形成的 SAMs 表面, 同时含有  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  基团; 在由偶数碳原子的巯基烷烃形成的 SAMs 表面, 只有  $\text{CH}_3$  基团。如图 1 所示。

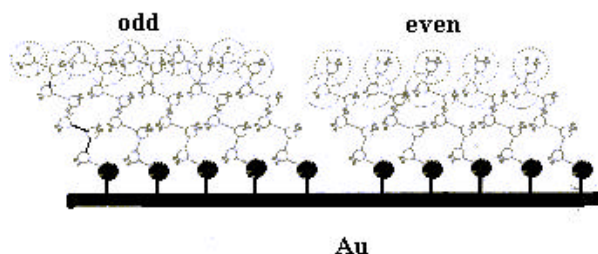


图 1 含有奇数和偶数个碳原子的巯基烷烃分子端基取向示意图

Fig.1 Illustration of the differing terminal group orientation that arises from normal alkanethiol-based SAMs composed of odd (left) vs even (right) chain lengths. SAMs composed of odd chain lengths expose a higher density of atomic contacts at the interface

AFM 探针与 SAMs 之间 van der Waals 力大小与 AFM 探针尖端接触的单位面积原子数成正比, 由图 1 可知, 奇数碳原子巯基烷烃 SAMs 表面摩擦力大于偶数碳原子巯基烷烃 SAMs 的摩擦力。

这种模型还可以解释分子碳原子数的“奇-偶”性对巯基烷烃 SAMs 润湿性的影响。更多易被润湿的亚甲基暴露在奇数碳原子巯基烷烃 SAMs 表面上, 研究表明, 正十六烷等非极性液体在奇数碳原子巯基烷烃 SAMs 表面的润湿性较好<sup>[22]</sup>。

由 van der Waals 相互作用力模型研究润湿性, 可以进一步解释表面为亚甲基 SAMs 比表面为甲基 SAMs 更易被润湿的现象。表面含有亚甲基的 SAMs 比表面只有甲基的 SAMs 表现出更高的表面原子密度和更大的 van der Waals 力势能。可以推测, 表面原子密度是影响润湿性的一个因素<sup>[23]</sup>。

对于含有偶数碳原子的巯基烷烃来说, 因为各分子被密集的吸附在金衬底上, 分子末端的  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  基团互相平行, 并且几乎垂直于表面, 所以不能顺序定位相互补偿; 而对于含有奇数碳原子巯基烷烃, 分子末端的  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  基团则相对平行于表面, 能够部分相互补偿。因此, 极性液体与由偶数碳原子巯基烷烃组成的 SAMs 相互作用力较大, 润湿性较好<sup>[24]</sup>。

### 1.3 分子结构对 SAMs 表面性质的影响

膜的表面性质如粗糙度、化学不均度都能够影响其润湿性。黄兰等<sup>[25]</sup>利用原子力显微镜/摩擦力显微镜(AFM/FFM)对水溶性含  $\text{C}_{60}$  聚电解质与重氮树脂 SAMs 进行了初步研究, 比较了不同链结构、链长以及不同层数 SAMs 表面形貌和微摩擦性能, 研究结果显示聚合物薄膜表面形貌与上述三个因素有密切关系。聚合物分子量越大, 膜层数越多, SAMs 表面越不平整, 原因在于分子链越长, 缠绕程度越大, 在层表面暴露的负离子数目越少, 层间缺陷越多。

Fang 等<sup>[26]</sup>研究表明, 烷基链的长度、链段间吸引力(色散力或氢键力)、柔顺支链间的距离都会影响成膜有序性; 引入多官能团可以增加膜的整体粘合性和键的稳定性, 从而使 SAMs 具有更好的热稳定性; 聚合物中与基片成键基团的密度不仅影响膜厚, 还影响膜的表面润湿性和聚合物的主链的取向<sup>[27]</sup>。

## 2 基质对 SAMs 表面润湿性的影响

### 2.1 金属基质 van der Waals 力对 SAMs 表面性质的影响

在巯基烷烃 SAMs 上, 液滴接触角大小受液滴和金属基质之间 van der Waals 力的影响。金属基质通过 SAMs 作用在液滴上的 van der Waals 力可以由 Lifshitz 理论确定, 以定性描述 SAMs

表面液滴接触角数值与分子链长度的关系<sup>[22]</sup>。

在烷基烷烃 SAMs 表面, 液滴的接触角随烷基烷烃分子链长度的减小而减小。

由 Young 方程:

$$\cos \theta = \frac{g_{s1} - g_{s2}}{g_{l2}} \quad (2)$$

其中  $g_{s1}$ ,  $g_{s2}$  为固体-流体间的表面能,  $g_{l2}$  为流体 1 与流体 2 间的表面能。每个表面自由能  $g_{s,fluid}$  可以利用图 2 形成表面三个假设步骤的功来计算:

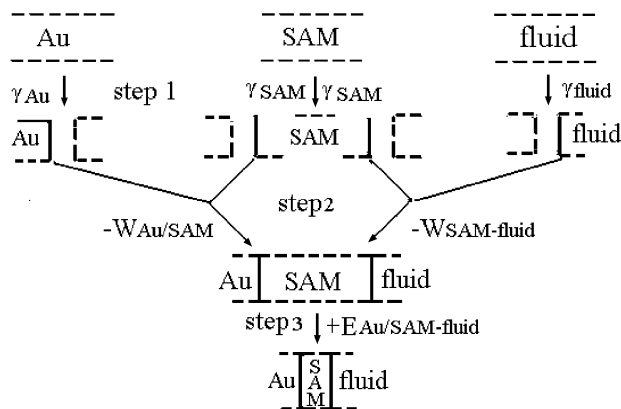


图1 计算  $g_{s,fluid}$  的假设过程

Fig.2 Imaginary pathway used to evaluate  $g_{s,fluid}$

图 2 第一个假设过程是形成无限大且无相互作用的平面, 形成各个表面的功分别为  $g_{Au}$ ,  $g_{SAM}$  与  $g_{fluid}$ 。

第二个假设过程为金衬底和 SAMs、SAMs 与流体之间形成界面, 其粘附功分别为  $-W_{Au/SAM}$  与  $-W_{SAM-fluid}$ 。在这一过程中, 由于 SAMs 为无限厚, 金基质的 van der Waals 不会通过 SAMs 作用于流体。

第三个假设过程为 SAMs 厚度的减小过程。金基质在 SAMs 厚度减小的过程通过 SAMs 作用于流体, 所以相互作用能与 SAMs 膜的厚度及形成 SAMs 表面的甲基数量有关, 这个过程所作的功为  $E_{Au/SAM-fluid}$ 。

所以, 整个过程的功分别为:

$$g_{s1} = g_{s,air} = g_{Au} + 2g_{SAM} + g_{air} - W_{Au/SAM} - W_{SAM-air} + E_{Au/SAM-air} \quad (3)$$

$$g_{s2} = g_{s,HD} = g_{Au} + 2g_{SAM} + g_{HD} - W_{Au/SAM} - W_{SAM-HD} + E_{Au/SAM-air} \quad (4)$$

两个表面自由能的差:

$$g_{s,air} - g_{s,HD} = -g_{HD} + W_{SAM-HD} - E_{Au/SAM-HD} + E_{Au/SAM-air} \quad (5)$$

$$g_{air} = W_{SAM-air} = 0 \quad (6)$$

$$E_{Au/SAM-fluid} = \frac{-A_{Au/SAM-fluid}}{12pd^2} \quad (7)$$

$A_{Au/SAM-fluid}$  为 Hamaker 常数,  $d$  为 SAMs 厚度。所以,  $g_{s1}$  与  $g_{s2}$  随  $d$  增加而减小。

图 3 是在 SAMs 上正十六烷前进角的测量值和理论值与碳链长度的关系:

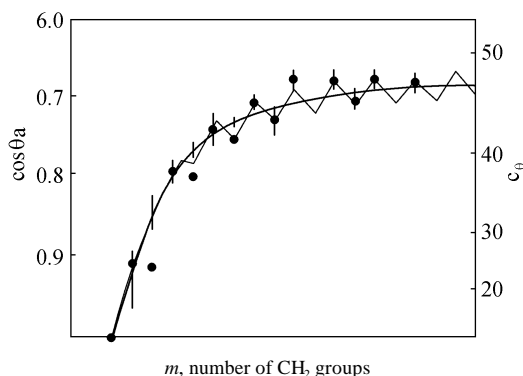


图3 正十六烷在金衬底上疏基自组装膜接触角的测量值与理论值的比较

Fig.3 Comparison of contact angle of hexadecane in air measured (filled symbols) and calculated using Lifshitz (solid line)

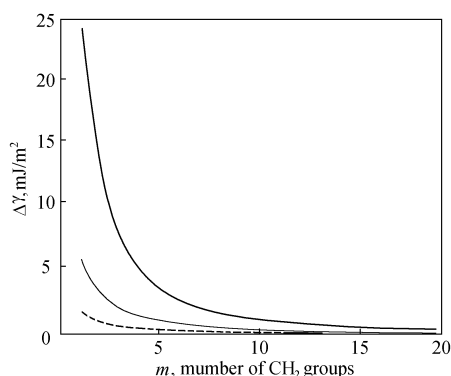


图4  $g_{\text{air}}$  (实线),  $g_{\text{PFN}}$  (点划线) 与  $g_{\text{HD}}$  (短划线) 与  $m$  的关系

Fig.4 Calculated changes in  $g_{\text{air}}$  (solid line),  $g_{\text{PFN}}$  (dotted line), and  $g_{\text{HD}}$  (dashed line) as a function of  $m$  (PFN-perfluorononane)

图3中的粗实线是在SAMs的厚度为 $d=1.37m+2.07$ 时,通过Lifshitz理论和Young方程计算出的接触角。由图3可知,接触角的理论值与测量值接近,在分子链较短的疏基烷烃SAMs上,接触角受金基质van der Waals力影响较大,接触角较小。金基质能够通过SAMs与正十六烷相互作用,因此 $g_1=g_{\text{air}}$ 和 $g_2=g_{\text{HD}}$ 的大小取决于 $m$ 值。

金基质与正十六烷之间的van der Waals相互作用力可以解释图中接触角随 $\text{CH}_2$ 数增加而变大的现象,在含有奇数和偶数个碳原子的疏基烷烃SAMs上接触角的变化趋势可以由“奇-偶”性原理解释。因此,图3中正十六烷接触角的变化趋势是由金基质与液滴间van der Waals力的变化以及分子端基的取向共同作用造成的。

随疏基烷烃中 $\text{CH}_2$ 数的增加,Au/SAMs-HD之间的表面能也会发生变化,如图4所示。由图4可知,SAMs厚度的增加是Au/SAMs-air表面能减小的主要原因。因此随SAMs厚度的减小,正十六烷的接触角随之减小,与图3的接触角的变化趋势相吻合。

由上述分析可知,造成Au/SAMs-air表面能减小的主要原因是SAMs厚度的增加,因此随SAMs厚度增加,在其表面的液滴接触角有增大趋势。

## 2.2 基质性质对SAMs表面润湿性影响

金、银、铂、铜、石英、云母等不同基质表面都能够形成SAMs<sup>[28-30]</sup>,Tao<sup>[31]</sup>研究了一系列不同链长的脂肪酸在银、铜、铝表面SAMs的结构。反射红外和接触角测量实验结果表明,不同的基底表面上SAMs的结构存在很大差别,银表面SAMs中分子链取向较规整,而铜、铝表面SAMs中分子链排列有不规则现象出现。

基片表面的化学组成与化学性质对分子自组装膜的表面性质有很大影响。Fou等<sup>[32]</sup>指出,基片的疏水性、电荷等表面化学性质决定沉积特性和膜的均匀性。此外,环境温度和基质表面状态也会对SAMs的表面形态及有序性产生一定影响<sup>[33,34]</sup>。

Miller等<sup>[22]</sup>利用Lifshitz理论分别计算了在金、银、铜和二氧化硅上SAMs表面正十六烷接触角的大小。金、银和铜的介电常数相近,因此在这三种金属基质上SAMs表面接触角的理论值差别较小。

在非金属基质表面也可以形成SAMs。二氧化硅的介电常数与金属的介电常数相差很大,

在其表面形成的三氯化硅烷[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)SiCl<sub>3</sub>]SAMs 与在金属表面形成的 SAMs 的表面性质亦具有很大差异。Rondelez 等<sup>[35]</sup>认为, 影响 SiO<sub>2</sub> 基质 SAMs 表面接触角大小的因素可能不是基质与正十六烷之间的 van der Waals 力, 而是 SAMs 中烷烃的结构, 所以在 SAMs 的结构不随碳链长度变化的情况下, 正十六烷的接触角不会有变化。

综上所述: 金属基质与液滴之间的 van der Waals 力会影响液滴接触角的大小, 而 SiO<sub>2</sub> 基质则没有此类现象。金属基质表面 SAMs 上液滴的接触角变化趋势可由 van der Waals 力的改变与烷烃的“奇-偶”性原理来解释。

### 2.3 基质对自组装分子结构的影响

SAMs 的性质主要由膜结构所决定, 而分子间相互作用、分子与基底间的相互作用及组装条件等也是影响膜结构的重要因素<sup>[36]</sup>。巯基烷烃在金表面形成 SAMs, 分子链与表面垂直方向的夹角为 30°<sup>[35,37]</sup>; 而硅烷在 SiO<sub>2</sub> 表面形成的 SAMs 中分子链与表面成 10° 的夹角<sup>[38]</sup>。

因此, 无论金属基质还是 SiO<sub>2</sub> 基质, van der Waals 力可以影响 SAMs 中分子链的取向<sup>[8,22,39]</sup>。

## 3 环境温度对 SAMs 表面润湿性的影响

SAMs 赖以维持的主要作用力是氢键、范德华力等弱作用力, 这些作用力受温度的影响很大, 因此温度对膜的性质有影响<sup>[30,40]</sup>。

在-20、5、25、78°C 下, 利用扫描隧道显微镜(STM)检测溶液温度对巯基癸烷 SAMs 表面结构的影响<sup>[41]</sup>。研究表明, SAMs 的结构缺陷可以分为行缺陷和点缺陷, 巯基癸烷 SAMs 表面点缺陷深度是 0.24 nm, 与金表面单原子梯段高度接近, 因此点缺陷是由金表面原子的缺失造成。在巯基烷烃的自组装过程中, 溶剂性质对 SAMs 缺陷密度有一定影响, 不同温度下形成的 SAMs 具有相似结构。

在上述环境中处理过后的金表面都呈典型巯基烷烃 SAMs 结构。溶液的温度越高, 单个缺陷(VIs)面积越大, 但数量随之减少。VIs 的数量随温度升高呈线性递减, 但 VIs 面积所占 SAMs 总面积的百分比 8%是不变的, 该数据与文献<sup>[42]</sup>所提供的数据 10~15%差别不大。

金衬底的处理时间在 15 min~18 h 的范围内变化, 但 VIs 的数量和总面积不随处理时间的变化而有所改变, 因此其平衡时间是 15 min。显然在自组装初始阶段, 溶液温度对 SAMs 表面 VIs 密度有较大影响。SAMs 表面润湿性与其结构密切相关, 故温度对 SAMs 的表面润湿性有显著影响。

## 4 溶液性质对 SAMs 表面润湿性的影响

Semal 等<sup>[43]</sup>利用金衬底上不同巯基烷烃混合 SAMs 来研究成膜溶液性质对润湿性产生的影响, SAMs 中巯基烷烃的百分比可以通过改变溶质的相对浓度来控制。他们利用 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SH(UDT)和 HO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SH(HUT)形成的 SAMs 具有覆盖金衬底紧密、粗糙度低、表面组成能够通过改变组分的相对浓度调节等优点。研究发现, 当 HUT 百分率增大到 50%时, 水在混合表面上接触角的滞后达最大值; 正十六烷与水相似, 也是其在混合表面上接触角的滞后先随 HUT 百分率增大而增大, 当达到最大值后逐渐减小。

赵健伟等<sup>[44]</sup>研究了巯基乙胺 SAMs 表面润湿性, 当改变组装液浓度等条件时, 样品致密度

有很大的差别(表现在稳定阶段接触角数值有较大的差别),且 SAMs 表面润湿性与滴定液 pH 有密切关系;在组装过程的后处理中,不同的润洗剂对膜表面润湿性也有重要影响。用四氢呋喃代替超纯水润洗表面后,表面润湿性变化相对变快;当润洗液体选择不同体积比的水/四氢呋喃溶液时,随着水的体积比增大,表面润湿性变化相对变慢。考虑产生这种变化主要有如下两个因素:(1) SAMs 吸附空气中的物质造成接触角改变;(2) SAMs 由固/液界面转变为固/气界面时,成膜分子发生重组改变了表面的润湿性。而在实验过程中,空气组分含量相对稳定, SAMs 成膜分子的表面浓度也相对稳定,这就表明润湿溶剂与 SAMs 成膜分子之间的相互作用是上述时间范围内接触角变化的更重要因素。

Clark 等<sup>[45]</sup>的研究结果表明,聚合物溶液中盐的浓度会影响 SAMs 的表面粗糙度,继而影响其表面润湿性。

## 5 时间对 SAMs 表面润湿性的影响

表面润湿性随不同时间尺度具有特征变化。利用接触角滴定法对巯基乙胺 SAMs 表面状态进行实时监控表明, SAMs 由固/液界面转移至固/气界面后,接触角在短时间内经历了一个快速升高过程和一个相对较慢的变化过程。在保证具有相同的组装条件下, SAMs 表面润湿性在长时间尺度内具有明显变化。由图 5 可知,滴定曲线随时间增长而升高,同时上下平台的差值也不断减小,最后基本趋于平稳。研究认为,影响长时间内表面润湿性变化主要有三个因素:(1) 空气氧化硫原子使金硫键断裂,使成膜分子倒伏或脱落;(2) 空气中惰性物质的吸附造成表面疏水及活性氨基浓度减小;(3)  $\text{CO}_2$  的吸附使表面氨基成盐。由 Cassie 方程不难理解,滴定曲线上、下平台差值的变化趋势,实际上反映了表面成膜分子的浓度变化。

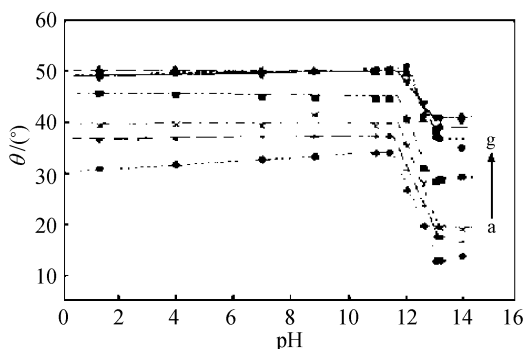


图 5 长时间尺度内巯基乙胺单分子自组装膜接触角滴定曲线的变化  
Fig.5 The variation of contact angle titration curves in long time scale for cysteamine SAMs

研究还发现随时间的增长上下平台的差值不断减小,反映活性氨基总数在不断减少。同时,接触角滴定曲线的上下平台逐渐升高,趋近裸金表面的接触角,进一步说明成膜分子总数在不断减少。所以在较长时间内表面润湿性变化是由金硫键被氧化时成膜分子倒伏或脱落引起的。

## 6 结论与展望

综上所述,影响 SAMs 表面润湿性的因素包括很多方面,其中自组装分子及其端基的理化性质起决定作用;除此之外,基质通过 SAMs 作用在表面的 van der Waals 力随基质的性质而异,

影响自组装分子的构型,进而影响 SAMs 的表面润湿性; SAMs 表面缺陷数量与环境温度成反比,但其总面积以及所占百分比是固定的;溶液性质及时间对表面润湿性也有较大影响。随着人们认识的深化和研究的深入,以及对膜表面润湿性影响因素的有效控制,从而制得足够有序和稳定的自组装单分子膜。自组装及 SAMs 将不仅应用于科学各前沿领域,在分子电子器件、分子生物学、材料科学等方面也必将发挥作用,以朝着实际应用和工业化方向发展。

### 参考文献

- [1] 孙乔玉, 张校刚, 力虎林 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(10): 1693~1696.
- [2] 王 俊, 曾百肇, 周性尧. 分析科学学报, 2000, 16(3): 253~257.
- [3] 李景虹, 程广金. 化学通报, 1995, (10): 11~18.
- [4] J Xu, H L Li. J. Colloid Interface Sci., 1995, 176: 138~149.
- [5] 吴 涛, 张 希. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 1057~1065.
- [6] 杜 丹, 王升富. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 617~621.
- [7] A Ulman. Chem. Rev., 1996, 96: 1533~1554.
- [8] C D Bain, E B Troughton, Y T Tao et al. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 321~335.
- [9] 高芒来, 张 希, 沈家骢 等. 中国科学(B 辑), 1995, 25(1): 29~36.
- [10] J H Fendler. Chem. Mater., 1996, 8: 1616~1624.
- [11] T J Lenk, V M Hallmark, J F Rabolt. Macromolecules, 1993, 26: 1230~1237.
- [12] K Tamada, M Hara, H Sasabe et al. Langmuir, 1997, 13: 1558~1566.
- [13] R D Peters, X M Yang, T K Kim et al. Langmuir, 2000, 16: 4625~4631.
- [14] C J Drummond, D Y C Chan. Langmuir, 1997, 13: 3890~3895.
- [15] E Isak, L Magnus, L Bo. Langmuir, 1997, 13: 4003~4012.
- [16] S Semal, T D Blake, V Geskin et al. Langmuir, 1999, 15: 8765~8770.
- [17] E Thomas, L Bo. Langmuir, 2000, 16: 2177~2184.
- [18] F M Yasuhiro, T Mitsuru, K Thomas. Langmuir, 1998, 14: 5821~5825.
- [19] 李俊新, 崔晓丽, 董浩亭. 河北师范大学学报(自然科学版), 2000, 24(2): 234~239.
- [20] J Troger, K Lunkwitz, W Burger. J. Colloid Interface Sci., 1997, 194: 281~286.
- [21] Y S Shon, S Lee, R Colorado et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122(31): 7556~7563.
- [22] W J Miller, N L Abbott. Langmuir, 1997, 13: 7106~7114.
- [23] M Graupe, M Takenaga, T Koini et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 3222~3223.
- [24] V K Gupta, N L Abbott. Langmuir, 1996, 12: 2587~2593.
- [25] 黄 兰, 顾倩颐, 何元康 等. 高等学校化学学报, 2002, 23(6): 1193~1197.
- [26] S Fang, G C David, W G David. Langmuir, 1993, 9: 3200~3202.
- [27] 何 琳, 徐立恒, 吕德水. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 204~206.
- [28] R G Nuzzo, D L Allara. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105: 4481~4483.
- [29] L Yi, K W Lauren, C M Marie. Langmuir, 2001, 17: 4329~4335.
- [30] S Pan, A M Belu, B D Ratner. Materials Science and Engineering C, 1999, 7: 51~58.
- [31] Y T Tao. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9547~9555.
- [32] A C Fou, M F Rubner. Macromolecules, 1995, 28: 7115~7120.
- [33] G Krausch, E J. Kramer, Appl. Phys. Lett., 1994, 64(20): 2655~2657.
- [34] Y Lvov, G Decher, H Mohwald. Langmuir, 1993, 9: 481~486.
- [35] J B Brzoska, N Shahidzadeh, F Rondelez. Nature, 1992, 360: 719~721.
- [36] 张 锦, 赵 江, 张浩力 等. 物理化学学报, 1997, 13(10): 868~871.
- [37] M D Porter, T B Bright, D L Allara et al. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 3559~3568.
- [38] D L Allara, A N Parikh, F Rondelez. Langmuir, 1995, 11: 2357~2360.
- [39] P E Laibinis, G M Whiteside, D L Allara et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 7152~7167.
- [40] H Fukushima, S T Nishikawa, H Takiguchi et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 7417~7423.
- [41] R Yamada, H Wano, K Uosaki. Langmuir, 2000, 16: 5523~5525.
- [42] G E Poirier. Langmuir, 1997, 13: 2019~2021.
- [43] S Semal, C Bauthier, M Voue. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 6225~6232.
- [44] 赵健伟, 于化忠, 王永强 等. 高等学校化学学报, 1998, 19(3): 464~468.
- [45] S L Clark, M Montague, P T Hammond. Supramolecular Science, 1997, 4: 141~146.