

[研究成果報導]

自組裝單分子膜結構與重排研究

中央研究院化學研究所 陶雨台

有機分子在固體表面自發性的吸附形成自組裝單分子膜(SAM, self-assembled monolayer)是個自然界很普遍的現象。但是過去 20 年來由於科學家對不同有機分子在不同表面吸附薄膜的結構研究與瞭解，使得此一方法被發展成一個應用廣泛的技術。本實驗室從事自組單分子膜結構研究多年，對其中若干系統，有相當深入的研究。特別是透過對有機酸分子在金屬氧化物表面吸附的結構及其重排現象的研究，能瞭解各種作用力之間的平衡或消長，如何決定分子膜的最終結構，進一步影響其未來的應用。

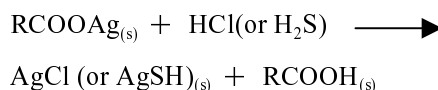
我們在 1993 年起深入的探討各種有機酸在銀、銅、鋁等金屬氧化物表面吸附形成分子膜的結構，發現飽和長鏈烷基脂肪酸或含有芳香基的衍生物在這幾種金屬表面皆會形成緊密排列的規則單分子層。但是其間有著細微的差異。在銀金屬表面，烷鏈形成類似結晶的緊密排列，但與表面法線呈 $25^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 的傾斜，與金屬氧化層 (Ag_2O) 接觸的酸根官能基 (RCOO^-) 是以離子鍵的形式結合，而且兩個氧原子是以對稱的方式跟表面接觸。在金屬表面表現的排列是 $p(2\times 2)$ 方式，晶格間距 5.78 \AA 。在銅與鋁的表面分子層也是緊密排列，但是烷鏈方向與法線更接近（更垂直表面），排列的密度比在銀表面更高。與表面接觸的酸根則是不對稱的方式，有一個氧原子跟表面接觸。此三種系統之間的差異，來自三種金屬表面性質的不同。銀表面是氧化銀，屬強鹼性（等電位點在 11 以上），跟酸有很強的作用力。酸根強力吸附其上，而烷鏈順勢傾斜排列，滿足烷鏈之間的凡得瓦爾力吸引。銅與鋁表面鹼性較弱（氧化銅等電位點 $8\sim 9$ ，氧化鋁 ~ 7 ）。烷鏈之間的作用力使得酸分子更靠近，迫使烷鏈更加垂直表面。

接著我們發現將有單分子層的銀表面，短

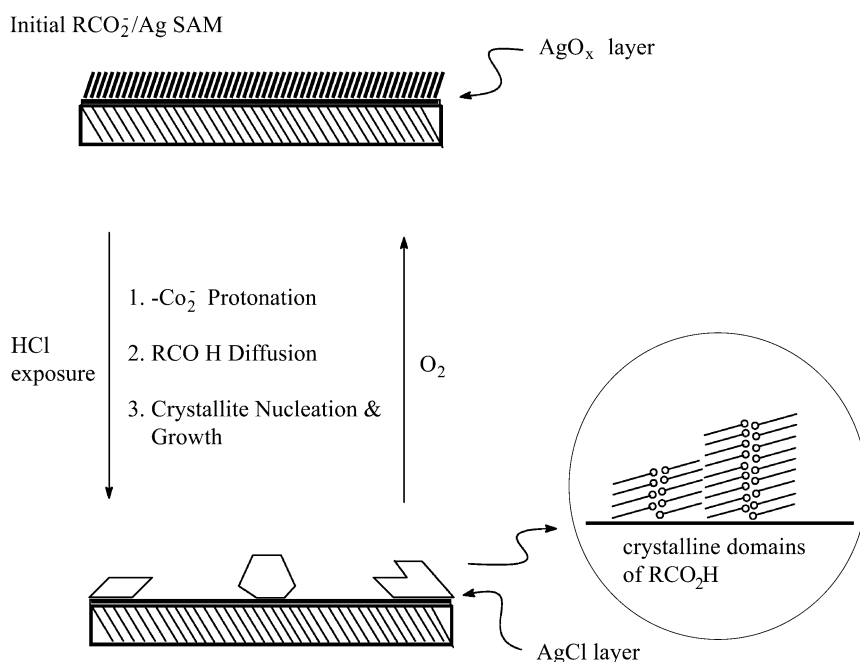
暫暴露於 HCl 蒸汽下，發生化學反應，原本密實且排列整齊的單分子層結構被破壞。從反射式紅外線光譜可很清楚地觀察到脂肪酸的 RCO_2^- 轉換成 RCO_2H ，並形成以氫鍵結合的環形 dimer，同時烷鏈的吸收強度大幅增加 $15\sim 20$ 倍。而此一樣品，放置在空氣中，繼續追蹤其光譜變化，卻發現數天之後，又回到原來的光譜圖樣，表示其間發生某種可逆的過程。由反射紅外光譜與分子在表面方向有關的特性分析，推測原本接近垂直的分子鏈，經 HCl 暴露後，已經變成平貼於表面的結構。緊密的垂直堆疊，如何有空間容許倒下的排列？其中的化學作用的解釋是 HCl 分子穿透了單分子層，與底下的銀離子反應形成 AgCl ，酸根得到氫離子變成酸，酸分子與表面作用力減弱，與鄰近分子聚集堆疊形成雙體的結晶團，結晶的長軸平行於表面。然後結晶團中的分子，又會逐漸與表面鹼性的氧化銀反應，在表面移動、重新排列成爲單分子層（如圖一）。

造成單分子層重排的驅動力，不是因爲 HCl 的酸性足以把酸根酸化，而是因爲氫離子搶走了銀離子形成氯化銀 (AgCl)，釋出的氫離子把酸根酸化成爲 RCOOH 。

准此以觀，任何可以搶走銀離子的試劑皆可以引發同樣的現象。另一個自然的選擇是 H_2S 氣體。銀與硫是絕配，空氣中微量的硫化氫可以立刻與銀反應形成硫化銀，鋪敷在銀的表面 (tarnishing)。所以將銀表面的脂肪酸單分子層暴露於含有 1% H_2S 的空氣下 10 秒鐘，立刻發生類似的重排。



如果改變酸分子的結構，如碳鏈長度、插入苯環數目等，或環境溫度，皆會改變重排/恢復單層的速度。這是因爲分子間作用力，影響



圖一 自組單分子層在表面遇 HCl 氣體而重排又回歸單分子層示意圖

了分子在表面的移動力。

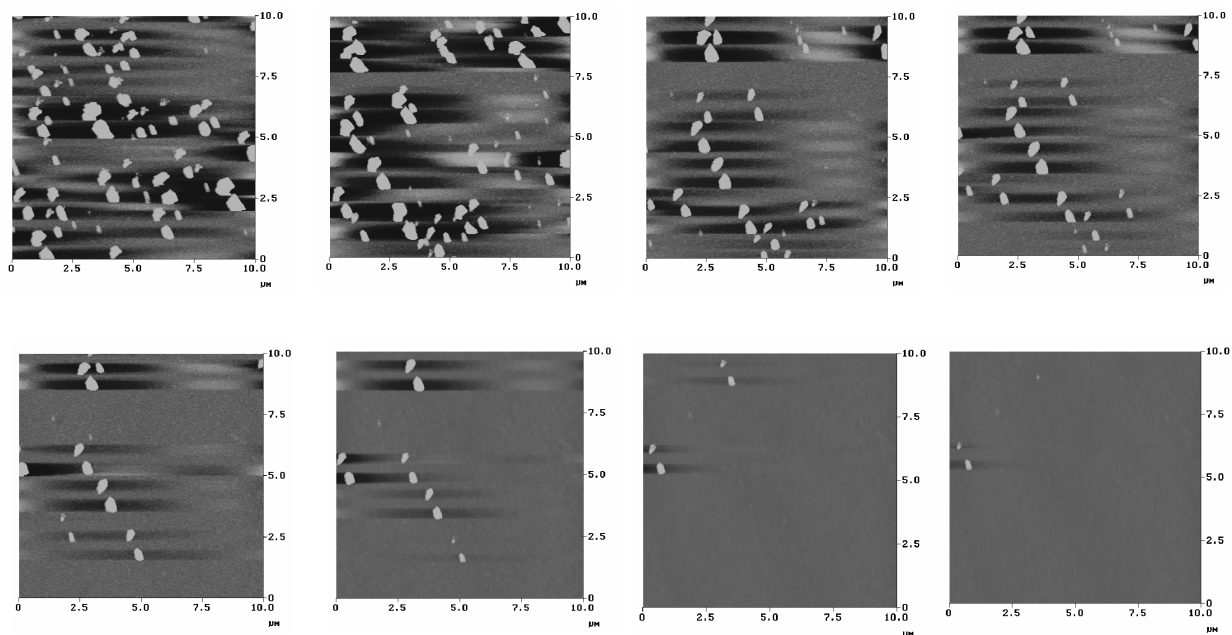
這個重排現象可以進一步以原子力顯微鏡追蹤。銀表面吸附一層十六烷基酸單分子層並不會顯著改變其表面形貌。但是經過 H₂S 處理後，表面出現大量大小不均的微小顆粒。顆粒大者直徑可以達到幾乎 1 微米。若根據一個分子的體積計算，此種顆粒內包含 10⁷ 個以上分子。表面上的分子不遠千里而來（相對於其本身尺寸來說）聚集成為一堆！如果持續觀察這些顆粒的動靜，可以發現，隨著時間的推移，顆粒愈來愈小，終於完全消失。在 33°C 下，一個多小時後大約完全消失。比對先前的紅外光譜結果可知，顆粒完全消失正是恢復到單分子層狀態。此一系列 AFM 的影像，代表目睹單分子層的成形（圖二）。

混合單分子層是另一個重要的系統。如果將基板放入含有兩種可吸附成分的溶液中，表面上也將含有兩種成分。表面上單分子層的組成與溶液中的組成未必相同。決定表面組成的因素，包括分子的鏈長、種類（飽和或共軛芳香基團），末端的官能基等等。而且吸附在表面上之後的分佈，可能是完全均勻的混合，或是成為一個區塊一個區塊的。兩成分各自為一區塊。瞭解這些細節是相當重要的議題。因為在許多單分子層的應用中，需要控制表面上的

官能基之間的距離，進行不同的反應。

我們以三苯基酸與飽和的十六烷基酸製備混合單分子層。三苯基酸也如飽和脂肪酸可以在銀表面吸附形成單分子層。三個苯環形成一個堅固的直棒狀，由紅外光譜結果顯示此直棒接近垂直的立於表面。

苯環間作用力大於直鏈間的作用力。因此從含有兩種分子的溶液中吸附時，三苯酸優先在表面吸附。溶液中的飽和脂肪酸與三苯酸比例為 30:1 時，表面上主要仍是以三苯酸為主（6:4）。溶液中飽和脂肪酸與三苯酸比例為 50:1 時，表面上飽和酸才成為主要成分（6:4）。這樣的混合單層中的兩個成分究竟如何分佈？由於十六烷基酸比三苯酸分子長大約 4 埃。若是吸附在表面上形成了區塊，應該看到一塊一塊高低不同的區塊。若是兩種成分完全均勻的混合分佈，則應該看不到兩種高低不同的區塊。我們以單晶銀表面進行此一實驗。經過真空中重複加熱、回火處理後的單晶銀（111）表面，平坦度達到 1-2 埃。而且相影像（phase image）是沒有任何區別的一種相。然而吸附了表面組成約為 4:6 的飽和酸：三苯酸的混合單分子層後，明顯出現區塊的現象。由形貌圖（topography）看，區塊間的高度差大約是 3-4 埃。與這兩種成分接近直立在表面



圖二 單分子層聚集為顆粒後，再回復成為單分子層之過程的 AFM 追蹤圖。整個過程在 33°C 下，約 80 分鐘完成。

的時候應有的高低差相當。對比較亮的是比較長的飽和十六烷基酸分子，對比較暗的是三苯酸分子。由相影像來看，也顯示高的是一種成分，低的是另一種成分。而區塊的大小，大約是直徑數十埃。這表示吸附時，兩成分各自成區塊。

將混合單分子層暴露於 H_2S 氣體中，也會造成分子層的重排。由紅外光譜來看，兩種分子的頭端酸根都被 protonated。其紅外光譜似乎是兩種光譜以不同比例的複合體，一種是來自飽和脂肪酸。一種是來自三苯酸。而且飽和脂肪酸的光譜，仍具有 progression band。Progressional band 是純的烷鏈結晶狀態特有的振動模式造成。表示飽和的脂肪酸聚成一個一個顆粒時，仍維持各自的顆粒。飽和脂肪酸形成其本身的顆粒，三苯環酸形成其本身的顆粒。

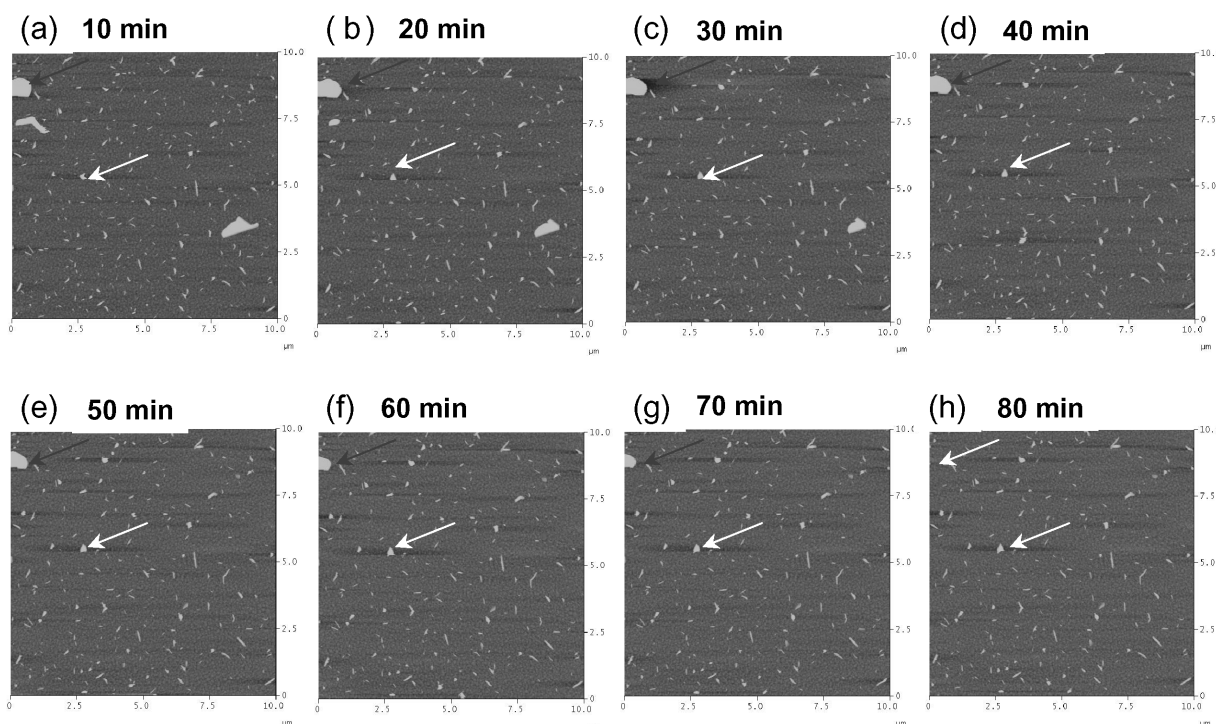
以 AFM 追蹤重排過程又是如何？圖三顯示混合單分子層經過 H_2S 處理後，出現兩種顆粒，一種比較大，約有接近 1 微米尺寸。另一種比較小，約數十個奈米。這兩種大小分別與單一成分的單分子層遇到 H_2S 所形成的顆粒大小相符。表示重排之後的分子團也是相分離的 (phase separated)。這有如一個混合物的再結

晶過程：兩種酸根在表面上被酸化後，沈澱出各自的結晶。如果繼續追蹤，發現大的粒子先行消失，小的粒子，幾乎一直維持原狀。這是因為飽和的酸分子移動能力較強，比較快回到單分子層狀態。而三苯酸分子之間作用力甚大，不易再分開回到單分子層狀態。回到單分子層狀態的分子分佈，顯然與原來不同。我們用同步輻射中心的光源，進行光電子能量顯微術 (PEEM)，得知重回單分子層後的區塊變成數個微米的大區塊。

除了酸在銀表面的單分子層會因 H_2S 而脫附重排之外，吸附在金表面的硫醇單分子層以 H_2S 處理也會造成分子膜的結構重排。其中發生的反應如下：



由 Cyclic Voltametry 的研究得知， H_2S 脫附的電位是 -0.89V ，高於最短的甲基硫醇的脫附電位，表示 H_2S 與金的作用力大於 RSH 與金表面的作用力。因而 H_2S 可以將 RS -從表面取代出來，形成 RSH 。烷基硫醇由金表面脫附後，成為物理吸附狀態，其結構也發生變化：一種是露出極性的末端官能基的分子，因其表面能量高，官能基為降低表面能量而埋入內



圖三 混合單分子層經 H_2S 處理後，聚集成為兩種類型顆粒。少數較大的顆粒為十六烷基酸，先行消失。眾多小的顆粒為三苯基酸，維持原狀。整個過程在 $33^\circ C$ 下追蹤 80 分鐘之 AFM 圖片。

部，造成分子重排成顆粒的堆疊。另一種是末端為非極性甲基表面。若屬短鏈 ($< C_{16}$) 則因分子間引力不高而塌成一團混亂的液態 (disorder)，鋪在表面；若屬長鏈 ($> C_{18}$)，表面能量原本就低，此系統只稍微發生擾動，成為更加直立的單分子層。但它不似有機酸-銀的系統機制，再也回不到原先的單層結構。

綜合而言，單分子層因為分子裡有一個對表面強有力吸附的官能基而固著於表面，因分子間的弱作用力而整齊排列。外露的官能基決定表面能量與反應活性。每一因素都會影響分子膜的結構與完整性。瞭解這些力量的變化消長，便能掌握結構的變化，也能做進一步的控制與運用。

參考資料

- [1] Y. T. Tao, G. D. Hietpas, and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6724-6735 (1996).
- [2] Y. T. Tao, W. L. Lin, G. D. Hietpas, and D. L. Allara, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9732-9740 (1997).
- [3] Y. T. Tao, S. Pandiaraju, W. L. Lin, and L. J. Chen, *Langmuir*, **14**, 145-150 (1998).
- [4] Y. T. Tao, K. Pandian, and W. C. K. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7072-7079 (2000).
- [5] Y. T. Tao, C. Y. Huang, D. Y. Chiou, and L. J. Chen, *Langmuir*, **18**, 8400 (2002).