

氯离子吸附单层对 Au(111) 电极表面应力的贡献*

谢 蓉, 陈东明, 汪雪琴, 何天敬, 刘凡镇**

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 以 Cl^- 为例, 应用格子气模型, 建立了阴离子吸附层对 Au(111) 表面应力贡献的统计热力学理论, 计算了吸附层 Cl^- 离子间相互作用能、表面应力贡献和二维体积弹性模量. 计算结果表明, Cl^- 吸附层对表面应力贡献的大小, 与实验值相近. 在 Cl^- 低覆盖度时, 经验包括 ClO_4^- 贡献, 计算了表面应力变化-电荷密度曲线, 近似呈线性关系. 对于 $\text{Cl}^-/\text{Au}(111)$ 体系, 表面应力与表面张力之差与表面应力同量级, 两者差别不可忽略. 较好地解释了有关的实验事实.

关键词: 表面应力; 分子间作用力; 阴离子吸附; 格子气模型

中图分类号: O647.11 文献标识码: A

1 引言

近来, 表面吸附对底物表面应力的影响问题, 在众多科学领域的相关研究相当活跃^[1-6]. 在表面物理方面, 吸附对底物表面应力的影响被认为是固体表面重构的驱动力^[1]. 在薄膜材料中, 吸附层对表面(界面)应力的影响对晶体外延、成核、断层等是至关重要的^[2]. 在超分子和生物化学方面, 在界面上分子自组织和生物分子识别能够借助于吸附诱导的表面应力变化来研究^[3,4]. 与此相关, 原子力显微镜(AFM)、光学镊子和磁珠实验等在这方面的应用, 具有类似的物理依据^[4,5]. 在电化学的热力学研究方面, 固体电极的表面应力与表面张力是否相同, 固体电极电容方程和 Lippmann 方程是否跟液体电极相同等问题, 曾引起长期争论^[6]. 最近, Ibach 小组和 Haiss、Sass 小组关于表面应力-电极势曲线的实验进一步激发了这种争论^[6-8]. 关于吸附层对表面应力影响问题的解释虽然已有一些理论工作^[1,9-12], 但是没有一种理论能够统一自洽的解释主要实验事实, 也没有一个严谨的、系统的表面应力理论^[9].

最近 Haiss、Sass 等人实验测量了 Cl^- 等阴离子吸附在 Au(111) 电极上表面应力较大的变化^[8], 发现它们同电极表面电荷密度成线性关系; 在 Au(111) 电极上表面应力与表面张力是不相等的. Schmickler、Leiva 等人发展了一个理论^[10,11], 全面

地分析了电极表面、电极溶液(看成 Gouy-Chapman 电容器)、阴离子特殊吸附等对表面应力的影响, 理论框架是成功的. 但是, 由于只考虑了 Cl^- 间的静电排斥能, 阴离子吸附对表面应力的贡献很小^[10], 以至于可以忽略^[11]. 这与 Haiss 等的实验结果相差甚远^[8]. 同时, 理论计算的表面应力变化-电荷密度曲线是一条双曲线, 这与 Haiss 等的线性关系的实验结果^[8]相矛盾. 对于 Au(111) 电极上卤素离子吸附层的电压压缩现象, 我们曾建立一个统计热力学理论, 能较好地解释有关实验结果^[13]. 本工作拟用类似的方法, 以 Cl^- 为例, 建立阴离子吸附层对 Au(111) 电极表面应力贡献的统计热力学理论. 经过计算得到: ① 理论考虑了吸附层 Cl^- 间各种主要作用力, 特别是通过底物的分子间作用力, 计算 Cl^- 吸附层对表面应力贡献的大小, 计算值与 Haiss 等的实验值相近. ② 在 Cl^- 低覆盖度时, 经验包括 ClO_4^- 的贡献, 计算了表面应力变化-电荷密度曲线, 近似为一直线. ③ 对 $\text{Cl}^-/\text{Au}(111)$ 体系计算表明, 表面应力与表面张力之差与表面应力同量级, 两者之差不可忽略. 理论与 Haiss 等的实验结果基本一致. 其他阴离子吸附层对表面应力的贡献, 原则上可用本理论作类似处理. 但是, 对多组分共吸附情况的理论, 尚待进一步发展.

2 理论

本工作采用与文献^[13]相似的物理模型、统计热

力学方法和基本公式,这里简述主要结果.

2.1 物理模型和配分函数

假设金属 Au(111)电极表面上, Cl^- 、 Br^- 和 I^- 吸附单层构成由卤素离子均匀组成的准二维格子气模型. 单晶电极表面上卤素吸附层所有分子构成正则系综, 采用在电极表面吸附体系中广泛采用的 Bragg-Williams 近似, 可以用配分函数来描述金属电极表面的卤素离子吸附层:

$$PF = \frac{N_s!}{N_A(N_s - N_A)!} J^{(s)}(T)^{N_A} \times \exp\left[-\frac{N_A(U + V)}{kT}\right] \quad (1)$$

这里, N_s 和 N_A 分别为底物上可以占据的位置数(即吸附位)和已经被吸附分子占据的位置数, 每一个吸附位的配位数都是 Z ; U 为在吸附离子-底物相互作用能 $U(xyz)$ 最小处的势能; V 为吸附离子之间的平均相互作用能, 又叫横向相互作用能:

$$V = \frac{1}{2} Z \theta W \quad (2)$$

其中, $\theta = N_A/N_s$ 为吸附物相对于底物的覆盖度; W 为吸附离子之间的有效对相互作用能,

$$W = \frac{1}{Z} \sum_j V_{ij} \quad (3)$$

式中, V_{ij} 为吸附离子 i 和 j 之间的对相互作用能; $\sum_j V_{ij}$ 为对吸附层中除 i 点之外的所有格点求和; $J^{(s)}(T)$ 为频率, 为 v_x 、 v_y 和 v_z 的三维谐振子的配分函数, 有

$$J^{(s)}(T) = \prod_{i=x,y,z} \frac{e^{h\nu_i/kT}}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (4)$$

在金属电极表面的卤素离子吸附层的自由能函数为

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln(PF) \\ &= -kTN_s \ln N_s + kTN_A \ln N_A + \\ &\quad kT(N_s - N_A) \ln(N_s - N_A) - \\ &\quad kTN_A J^{(s)}(T) + N_A U + \frac{ZN_A \theta W}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

根据上面的自由能函数, 并利用一些基本的热力学关系, 就可以推导出卤素离子吸附单层的一些热力学方程, 以计算其各种热力学性质.

2.2 表面应力和二维体积弹性模量的统计热力学

根据弹性力学可以知道, 一切固体在受到外力作用时, 除了产生整体的运动外, 质点间的相对位置, 都要发生变化, 固体的形状和体积也随之发生变

化, 从而产生应力、应变. Au(111)电极上 Cl^- 吸附层构成平面六方结构, 应力可以用量 g 来表示^[9-11].

根据以上定义, 表面应力的统计热力学表达式为^[10, 13]

$$\begin{aligned} g &= \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{N_A, T} \\ &= -\frac{kT}{a_s} \left(\frac{\partial \ln(PF)}{\partial N_s}\right)_{N_A, T} \\ &= -\frac{ZW\theta^2}{2a_s} + \frac{kT}{a_s} \ln(1 - \theta) - kTN_A \times \\ &\quad \frac{d}{dA} \ln J^{(s)}(T) + N_A \frac{dU}{dA} + \frac{ZN_A \theta}{2} \frac{dW}{dA} \end{aligned} \quad (6)$$

式中, A 为受力面积, $a_s = \frac{A}{N_s}$ 且 $A = aN_A$; a 为单个吸附离子的面积. 由论证^[13]可知, 式(6)中 $\frac{dU}{da} = 0$,

$\frac{d}{da} \ln J^{(s)}(T) \approx 0$ 类似于[13]中的推导, 可以得到

$$g = -\frac{ZW\theta^2}{2a_s} + \frac{kT}{a_s} \ln(1 - \theta) - \frac{Z\theta^3}{2a_s} \frac{dW}{d\theta} \quad (7)$$

这就是我们得到的金属电极表面上卤素离子吸附单层的表面应力的统计热力学公式, 它只与体系的构型数和吸附离子之间的有效对相互作用能及其对 θ 的偏导数有关.

通常, 式(3)中吸附离子 i 和 j 间的对相互作用能 V_{ij} 可表示成它们之间距离 r_{ij} 的负幂次级数形式,

$$V_{ij} = \sum_n \frac{C_n}{r_{ij}^n} \quad (8)$$

C_n 是对相互作用能的系数. 利用这一关系, W 变成

$$W = \sum_n \frac{C_n}{Z} \sum_j \frac{1}{r_{ij}^n} \quad (9)$$

式中对 j 的求和依赖于金属电极表面吸附层中离子排列的具体形式, 即吸附层结构, 一般有 $\sum_j \frac{1}{r_{ij}^n} =$

$\frac{A_n}{r^n}$, A_n 是格子和, 对于平面六方形结构其值列于表 1 中. r 是最近邻距离.

这样, W 就可以表示成:

$$W = \sum_n W_n \quad (10)$$

$$W_n = \frac{A_n C_n}{Z r^n} = \frac{A_n C_n}{Z r_s^n} \theta^{n/2} \quad (11)$$

将方程(11)代入方程(7), 就得到了六方形卤素吸附层在金属电极表面上表面应力的基本计算式:

表 1 六方格子和常数
Table 1 Lattice sums of hexagonal structures

| n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A_n | 10.975 | 7.711 | 6.762 | 6.376 | 6.195 | 6.105 | 6.057 | 6.031 | 6.018 | 6.010 |

$$g = -\frac{1}{4a_s} \sum_n (n+2) A_n C_n \times \frac{1}{r_s^n} \theta^{(n+4)/2} + \frac{kT}{a_s} \ln(1-\theta) \quad (12)$$

类似于体相物质, 二维体积弹性模量 κ_{2D}^{-1} 定义为^[17]:

$$\kappa_{2D}^{-1} = a \frac{dg}{da} = -\theta \frac{dg}{d\theta} \quad (13)$$

将方程(12)代入方程(13), 得到

$$\kappa_{2D}^{-1} = \sum_n \frac{\sqrt{3}}{12} (n^2 + 6n + 8) \times \frac{A_n C_n}{r_s^{n+2}} \theta^{(n+4)/2} + \frac{2kT}{\sqrt{3}r_s^2} \frac{\theta}{1-\theta} \quad (14)$$

这就是六方形卤素吸附层在金属电极表面的二维体积弹性模量的基本计算公式。

2.3 吸附层中卤素离子之间的作用力

从化学吸附理论的角度进行分析表明^[15, 18-20], Au、Ag、Pt 等金属电极表面上卤素吸附层的横向相互作用能主要包括以下几种: ① 吸附离子之间的静电相互作用能; ② 诱导能, 即因电极势而产生的诱导偶极-诱导偶极相互作用能; ③ 包含 Van der Waals 吸引力和 Pauli 排斥力在内的 Lennard-Jones 势; ④ 吸附层内的多体相互作用, 如三体相互作用等; ⑤ 通过底物的相互作用能, 等等。

2.3.1 通过底物传递的相互作用能 在固体表面上, 化学吸附分子直接相互作用往往是短程的、较弱的, 间接的通过底物的相互作用是重要的、有意义的^[12, 18, 19, 21]。它主要起源于如下物理机制: ① 在金属上化学吸附层中, 吸附分子的电子云通过金属底物的导带相互耦合, 从而产生通过底物电子的相互作用^[22]。② 由于分子吸附底物格子发生形变而产生的弹性相互作用能(或者通过声子传递的相互作用能)^[12, 21]。③ 在物理吸附层中, 底物作为第三者跟两个吸附分子的多体相互作用的色散能, 形成通过底物作用的色散能^[23, 24]。④ 如果吸附分子的半径大于底物格子最近邻距离, 两个分子吸附在最近邻点时, 将偏离表面吸附势能最低点位置, 使吸附能减少, 从而产生两个吸附分子间通过底物的表观排

斥能^[25]。如上四种通过底物的相互作用能有某些共同的特点^[12, 18-25]: ① 都是排斥力。② 它的大小与分子间吸附能成正比(或正变)。③ 相互作用是长程的, 反比于吸附分子间的距离 r 的三次方($\propto r^{-3}$)。④ 由于作用复杂往往没有解析的计算公式, 除了数值计算外, 往往需要采用简化的实用的近似表达式, 例如写成正比于 P^0/r^3 的形式, P^0 是单个分子吸附能的绝对值。

在物理吸附层中, Sinanoglu、Pitzer 和 McLachlan 提出并发展了通过底物的色散作用能^[23, 24]。Sinanoglu-Pitzer-McLachlan 能最简化的表达式是^[19, 26]

$$\mathcal{X}(r) = \frac{9}{16} \alpha \frac{1}{r^3} \frac{S_3}{L^3} \quad (15)$$

式中, α 为吸附离子的极化率; S_3/L^3 为单个离子的吸附能的绝对值; S_3 为吸附离子-底物相互作用的力常数; L 为表面吸附层到底物之间的垂直距离; $9/16$ 为一经验参数。由于氯离子在 Au(111) 电极表面上的吸附能大约为 1.2 eV/mol, 属于弱化学吸附, 等价于强的物理吸附。为了简化计算, 我们采用类似式(15)中 Sinanoglu-Pitzer-McLachlan 能的形式来表示卤素离子吸附在金属电极表面上的间接相互作用能。考虑吸附层结构的格子和 A_n 后得到^[13]

$$W_{sub} = \frac{A_3}{Z} \alpha \frac{1}{r^3} \frac{S_3}{L^3} \quad (16)$$

应当指出(16)式是通过底物作用能的经验表达式。

2.3.2 静电相互作用能 众多的实验结果都表明, 在水溶液体系中, 卤素离子化学吸附到金属电极表面上均经历一个自发的氧化和电荷转移过程, 最后, 在金属电极表面形成卤素吸附层, 也就是说, 每个卤素离子仅带有很小的电荷 $(-1-\gamma)e$ 。类似于 Langmuir 处理 Cs 在 W 表面的方法^[27], 经过推导, 吸附离子之间的静电相互作用(图1)能是^[13]

$$W_{el} = \frac{14.4(1+\gamma)^2}{Z\epsilon} \left(\frac{2A_3L^2}{r^3} - \frac{6A_5L^4}{r^5} + \frac{20A_7L^6}{r^7} - \frac{70A_9L^8}{r^9} \right) \quad (17)$$

2.3.3 诱导相互作用能 吸附离子间的诱导偶极-诱导偶极相互作用能是^[13]

$$W_{ind} = 0.624 \frac{A_3 \mu_0^2}{Zr^3}$$

$$= 0.624 \frac{A_3}{Z} \frac{1}{r^3} \left(\mu_0^0 + \frac{1}{3} \frac{\alpha E'}{L} \right)^2 \quad (18)$$

式中, μ_0^0 为当电极势 E' 为 0 时的偶极矩; α 为吸附离子的极化率。

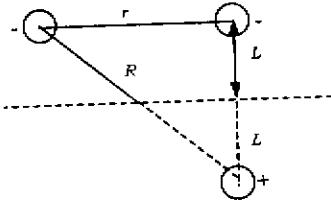


图1 静电相互作用的两个离子

Fig.1 The coordinates for the electrostatic interaction between two adions

2.3.4 Lennard-Jones 势 把由于满壳层波函数重叠所引起的吸附离子之间的 Pauli 相互作用和它们之间的范德华吸引相互作用综合在一起,得到 Lennard-Jones 势^[13]

$$W_{L-J} = 8.625 \times 10^{-5} \frac{\epsilon}{Z} \left[A_{12} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2A_6 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (19)$$

式中, r_0 为吸附离子的范德华直径; ϵ 的单位是 K.

2.3.5 非加和三体相互作用势 除了以上几种相互作用能以外,卤素吸附层中还存在着非加和性的三体相互作用势^[13]

$$W_{thr} = \frac{A_9}{Z} \frac{v}{3r^9} \quad (20)$$

式中, v 为三体相互作用势的强度。

总结以上卤素吸附层中横向相互作用的各个分量,我们得到了式(11)中有效对相互作用能的系数 C_n ($n=3, 5, 6, 7, 9, 12$)

$$\begin{cases} C_3 = \frac{28.8(1+\gamma)^2 L^2}{\epsilon} + 0.624 \mu_0^2 + \frac{\alpha S_3}{L^3} \\ C_5 = -\frac{86.4(1+\gamma)^2 L^4}{\epsilon} \\ C_6 = -1.725 \times 10^{-4} \epsilon r_0^6 \\ C_7 = \frac{288(1+\gamma)^2 L^6}{\epsilon} \\ C_9 = -\frac{1008(1+\gamma)^2 L^8}{\epsilon} + \frac{1}{3} v \\ C_{12} = 8.625 \times 10^{-5} \epsilon r_0^{12} \end{cases} \quad (21)$$

关于公式中有关 Cl^- 的参数列于表2,其他卤素离子的及有关说明见文献[13]。这样,利用方程

(11)、(12)、(14)和(21),可以计算上离子吸附层对表面应力的贡献和二维体积弹性模量。

表2 Au(111)表面卤素离子吸附层的参数

Table 2 Parameters used in the calculation of halides on Au(111)

| Parameter | $S_3/\text{eV}\text{\AA}^3$ | $\alpha/\text{\AA}^3$ | $2L/\text{\AA}$ | ϵ | γ |
|-----------|---------------------------------------|------------------------|------------------|---------------------|---------------------------|
| Chloride | 1.847 | 2.21 | 2.40 | 2.10(-50°C) | -0.7 |
| Parameter | $E'_{\text{Ag}/\text{AgCl}}/\text{V}$ | μ_0^0/Debye | $r_0/\text{\AA}$ | ϵ/K | $v/\text{eV}\text{\AA}^9$ |
| Chloride | 0.73 | 0.2 | 3.80 | 142.1 | 479 ± 11 |

3 结果与讨论

Haiss 等人测量了 Cl^- 、 ClO_4^- 等在 Au(111) 表面上吸附引起的表面应力较大的变化^[8],发现它们同电荷密度线性相关;参考表面物理的研究结果后指出,通常固体电极表面的表面应力与表面张力不相等。针对如上实验事实,应用前节的理论公式,我们计算了氯吸附单层对表面应力的贡献和二维体积弹性模量,并与 Haiss 等人的结果相比较,在 Haiss 等人的实验结果中,建立的是表面应力与电荷密度 σ_M 和电极势 E_{SCE} 之间的关系,而我们的理论公式建立的是表面应力与 Cl^- 覆盖度 θ 的关系。为了方便比较,我们需要 θ 、 σ_M 和 E_{SCE} 的对应关系和数值。根据 Shi 和 Lipkowski 的丰富的实验结果^[16]将它们对应值列于附录表 A 中。

3.1 氯离子吸附单层对表面应力的贡献

利用式(12)我们计算了吸附在 Au(111) 表面的 Cl^- 对表面应力的贡献 g_{Cl^-} , 计算结果示于图2。

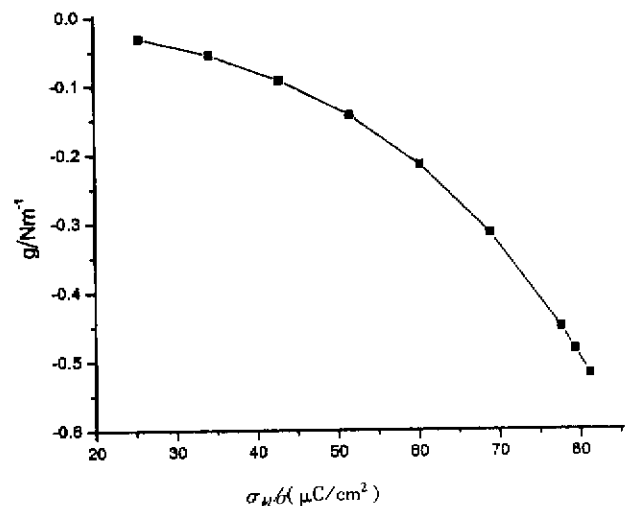


图2 Au(111)表面的氯离子吸附单层的 $g \sim \sigma_M$ 关系

Fig.2 The relationship between g and σ_M of chloride on Au(111)

图 2 表明了两个重要结果:① 氯离子吸附单层对表面应力贡献的大小,与 $\text{Cl}^-/\text{Au}(111)$ 的实测值数量级相同,表明 Cl^- 有重要贡献.这是同文献^[11]的理论猜测显然不同.② 氯离子的贡献 g 同 σ_M 近似成双曲线形,这与 Schmickler 和 Leiva 估算的 $g \sim \mu/kT$ 曲线形状相似^[10],但与 Haiss 等的实验结果^[8]不同.

此外,使用类似的方法,我们计算了 Br^- 、 I^- 吸附单层对 Au(111)表面应力贡献,如表 3 所示.作为理论预言,以引起实验工作的检验.

表 3 Br^- 、 I^- 吸附单层对 Au(111)表面应力的贡献
Table 3 The surface stress in the Br^- 、 I^- adlayers on Au(111)

| | | In the Bromide adlayer | | | | | |
|------------------|--|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| θ | | 0.45 | 0.46 | 0.48 | 0.50 | 0.51 | 0.52 |
| $g/(\text{N/m})$ | | -0.4550 | -0.4934 | -0.5784 | -0.6793 | -0.7354 | -0.7978 |
| | | In the Iodide adlayer | | | | | |
| θ | | 0.36 | 0.40 | 0.409 | 0.415 | 0.43 | 0.45 |
| $g/(\text{N/m})$ | | -0.4758 | -0.7081 | -0.7722 | -0.6473 | -0.7386 | -0.8828 |

3.2 ClO_4^- 等贡献的经验引入

将以上的理论计算结果同 Haiss 等的实验结果^[8]直接比较时,需作两点修正:在低覆盖度时,需引进 ClO_4^- 的贡献;在引入修正时,应注意统一实验的零点.

3.2.1 引进 ClO_4^- 的贡献 以上我们计算了氯离子吸附层对 Au(111)表面应力的贡献,没有考虑其他离子的影响.但是,在真实的实验条件下,Shi 等指出^[16]:虽然在 Au 电极表面,高氯化物的吸附作用要比 Cl^- 的吸附作用弱得多,但是在低 θ 实验条件下, ClO_4^- 的浓度往往要比 Cl^- 的浓度要大.因此,在 θ 比较小的时候,必须考虑 ClO_4^- 和 Cl^- 等的共同吸附,而在 θ 比较大的时候, ClO_4^- 的影响被认为是可以忽略不计的.同时,Magnussen 等人的表面射线散射实验表明^[14]: $\theta \geq 0.50$ 时, Cl^- 是单层密排在 Au(111)表面, ClO_4^- 的影响可以忽略.总之,在 θ 比较大时($\theta \geq 0.50$),吸附层主要由 Cl^- 组成,为单层有序排列;在 θ 比较小时,吸附离子为单层排列,吸附层则包括 ClO_4^- 、 Cl^- 、 H_2O 等.

为了能使我们的理论计算结果和文献^[8]图 2(c)实验曲线相对照,在 θ 比较小时, $\theta < 0.5$,应加入 ClO_4^- 、 H_2O 等对表面应力的贡献 $g_{\text{ClO}_4^-}$,即理论

计算值 Δg_{cal} 应是

$$\Delta g_{\text{cal}} = g_{\text{Cl}^-} + g_{\text{ClO}_4^-}$$

g_{Cl^-} 为表 3 中计算值.由于 ClO_4^- 、 Cl^- 、 H_2O 等共吸附体系复杂,我们现在还无力准确计算 $g_{\text{ClO}_4^-}$,而采用实验值,即 $g_{\text{ClO}_4^-}$ 的值取自 Haiss 等的实验值^[8].具体地说,以 $\theta = 0.2$ 这一点为例,由附录 A 可以得到此时的电极势 $E_{\text{SCE}} = 205.93 \text{ mV}$.相应于此电极势, ClO_4^- 的电荷密度 $\sigma_{\text{ClO}_4^-}$ 可由 Shi 等的图 2(虚线)读出为 $-4.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[16].由 Haiss 等的图 2(a)中可以得到此时的 $g_{\text{ClO}_4^-} = 0.0407 \text{ N/m}$ ^[8].这样,只要在计算得出的 g_{Cl^-} (图 2)值加上 ClO_4^- 的贡献 $g_{\text{ClO}_4^-}$,进一步作零点修正,即可得到两种离子共同作用时对表面应力的贡献 Δg_{cal} .

3.2.2 零点问题 另一点必须指出的是,虽然在 Haiss 等的图 2 a 和 c 表面应力零点均选取总的电荷密度 $\sigma_M = 0$ 时^[8],但是两者对应的物理状况是不同的.考虑一特殊点,即 Cl^- 覆盖度 $\theta = 0$ 的情形,溶液虽然包括 Cl^- 、 ClO_4^- 等,但由 Cl^- 引起的电荷密度 $\sigma_{\text{Cl}^-} = 0$.由 Shi 等人的图 5 知^[16],此时的总的电荷密度 $\sigma_{\text{ClO}_4^- + \text{Cl}^-} = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.由 Haiss 等人的图 2c 可知^[8], $\sigma_{\text{ClO}_4^- + \text{Cl}^-} = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 时, $\Delta g = \Delta g_{\text{ClO}_4^-} = 0.11 \text{ N/m}$.由 Haiss 等人的图 2a 外推至 $\sigma_{\text{ClO}_4^-} = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 时,得到 $\Delta g_{\text{ClO}_4^-} = 0.18 \text{ N/m}$.这样,同一个物理状态($\theta = 0$)同一个物理量 Δg 在两图中值却不同,我们的理论须同图 2c 比较.这样,引用图 2a 中的 $\Delta g_{\text{ClO}_4^-}$ 值时应减少 0.07 N/m .所以,在引入 ClO_4^- 贡献的修正的基础上,对每一项计算得出的 g 仍需减去零点修正 0.07 N/m ,从而得到 Au(111)在 $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 5 \text{ mmol/L CsCl}$ 溶液中的表面应力的理论值,结果示于图 3.

顺便指出,由于现有实验测量都是表面应力的相对变化而不是它的绝对值,在比较不同的实验值时,必须注意它们的零点选取是否一致.例如 Ibach 等人对 ClO_4^- 吸附层对应力的贡献测量值(图 3)^[7]与 Haiss 等人的相应值(图 2a)^[8]表观上是很不同的,但作了零点变换以后,表 4 中的 4、5 列表明他们的实验结果是十分相近的.

3.2.3 Δg_{cal} 与 σ_M 的关系 由图 3 可见, Δg_{cal} 计算值的大小与 Haiss 等的实验结果基本相符.并且,理论计算的表面应力与电荷密度之间呈线性关系,与 Haiss 等的实验结果一致.

总之,理论计算结果不仅与实验值大小相近,而

且表面应力的计算值 Δg_{cal} 与电荷密度 σ_M 之间呈线性关系, 与实验一致。但是, 应该指出的是, 从理论观点来看, 经验引入 ClO_4^- 等对表面应力的贡献是不理想的, 进一步的研究是必须的。

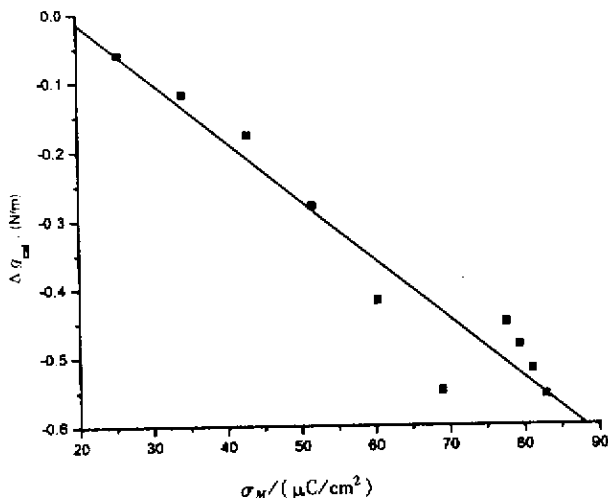


图3 表面应力 Δg_{cal} 与电荷密度 σ_M 的关系

Fig. 3 Dependence of surface stress Δg_{cal} on charge density σ_M

表4 两组实验值的比较

Table 4 Comparison of two groups of experimental results

| E_{SCE}/mV | $\sigma_M/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ | $\Delta g(I)$ | $\Delta g_{\text{ClO}_4^-}(\text{H})$ | $\Delta g'$ |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------|-------------|
| 960 | | 0 | | -0.83 |
| 498.52 | 19.46 | 0.60 | -0.18 | -0.23 |
| 400.00 | 11.03 | 0.74 | -0.10 | -0.11 |
| 296.30 | 0.81 | 0.82 | -0.01 | -0.01 |
| 205.93 | -4.86 | 0.90 | 0.05 | 0.07 |

$$\Delta g, \Delta g_{\text{ClO}_4^-} \text{ in } (\text{N}/\text{m}), \Delta g' = \Delta g - 0.83.$$

3.3 表面应力与表面张力的差别

二维等温压缩率的倒数是体系二维体积弹性模量, 是吸附层重要的力学性质。它的大小至少定性地给出表面应力与表面张力差别的大小。

根据 Couchman 等的分析^[28]

$$g = \left(\frac{\partial \gamma a}{\partial a} \right)_N = \gamma + a \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_N = \gamma + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} \right)_N \quad (22)$$

式中, γ 为表面张力, $\varepsilon = \frac{dA}{A} = \frac{da}{a}$, 采用文献[28]提

到的近似 $\frac{dg}{d\varepsilon} \approx \frac{d\gamma}{d\varepsilon}$, 可以得到

$$g \approx \gamma + \frac{dg}{d\varepsilon} = \gamma + a \left(\frac{\partial g}{\partial a} \right)_N = \gamma + \kappa_{2D}^{-1} \quad (23)$$

即 $\gamma - g = -\kappa_{2D}^{-1}$ (24) 因此, 式(24)表明表面应力与表面张力之差等于二维体积弹性模量。

应用(14)式, 我们计算了六方形卤素吸附层在金属电极表面的二维等温压缩率 κ_{2D} 和二维体积弹性模量 κ_{2D}^{-1} , 列于表5。表中实验值是从 Shi 等的数据^[16]估算的。

比较图2和表5数据, 我们可以看出, 表面应力与表面张力之间的差值 κ_{2D}^{-1} 的大小与表面应力同一量级。因此, 对于固体电极, 两者之间的差值是不可忽略的, 这与 Haiss 等的实验结果^[8]相符。

4 结论

综上所述, 本工作以 Cl^- 为例, 应用格子气模型建立了阴离子吸附层对 $\text{Au}(111)$ 电极表面应力贡献的统计热力学理论。经过计算得到结果如下: ① 理论考虑了吸附层 Cl^- 间主要作用力, 特别是通过底物的分子间作用力后, 计算了 Cl^- 吸附层对表面应力贡献的大小, 计算值与实验值相近。② 在 Cl^- 低覆盖度时, 经验包括 ClO_4^- 等的贡献, 计算了表面应力变化-电荷密度曲线, 近似呈线性关系。③ 对于 $\text{Cl}^-/\text{Au}(111)$ 体系计算表明, 表面应力与表面张力之差与表面应力同量级, 两者差别不可忽略。理论与 Haiss 等的实验结果基本一致。其他阴离子吸附层对表面应力的贡献, 原则上可用本理论作类似处理。对于多组分共吸附情况, 尚需发展新的理论。

表5 $\text{Au}(111)$ 表面氯离子的二维等温压缩率和体积弹性模量

Table 5 2D isothermal compressibility in chloride adlayers on $\text{Au}(111)$

| θ | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.40 | 0.45 | 0.50 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\kappa_{2D}^{-1}/(\text{N}/\text{m})$ | 0.0760 | 0.1490 | 0.2626 | 0.4307 | 0.6757 | 1.037 | 1.585 |
| $\kappa_{2D}/(\text{m}/\text{N})$ | 13.15 | 6.711 | 3.809 | 2.322 | 1.480 | 0.9642 | 0.6309 |
| $\kappa_{2D, \text{Exp.}}/(\text{m}/\text{N})$ | 5.674 | 3.671 | 2.549 | 1.873 | 1.434 | 1.133 | 0.9178 |
| $\sigma_M/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ | 25.55 | 34.24 | 42.93 | 51.61 | 60.30 | 68.99 | 77.68 |
| E_{SCE}/mV | 205.93 | 263.70 | 323.92 | 370.11 | 423.70 | 485.93 | 549.63 |

参 考 文 献

- [1] Ibach H. *J. Vac. Sci. Technol. A* , 1994 , **12** : 2240
 [2] Spaepen F. *Acta Mater.* , 2000 , **48** : 31
 [3] Berger R , Delamarche E. *Science* , 1997 , **276** : 2021
 [4] Fritz J , et al. *Science* , 2000 , **288** : 316
 [5] Lavrik N V , et al. *Chem. Phys. Lett.* , 2001 , **336** : 371
 [6] Lipkowski J , et al. *J. Electroanal. Chem.* , 1998 , **452** : 193
 [7] Ibach H , Bach C E. *Surface Science* , 1997 , **375** : 107
 [8] Haiss W , Nichols R J. *J. Electroanal. Chem.* , 1998 , **452** : 199
 [9] Feibelman P J. *Physical Review B* , 1997 , **56** : 2175
 [10] Schmickler W , Leiva E. *J. Electroanal. Chem.* , 1998 , **453** : 61
 [11] Leiva E P. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **320** : 393
 [12] Brako R , Sokceyic D. *Surf. Sci.* , 2000 , **454-456** : 623
 [13] Wang X , Liu F C , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , **102** : 7568
 [14] Magnussen O M , Ocko B M , et al. *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** : 5500
 [15] Liu Yin (刘瑛) , He Tianjing (何天敬) , et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 654
 [16] Shi Z , Lipkowski J. *J. Electroanal. Chem.* , 1996 , **403** : 225
 [17] Dash J G , *Films on Solid Surfaces* ; Academic Press : New York , 1975 : 169
 [18] Muscat J P. *Prog. Surf. Sci.* , 1987 , **25** : 211
 [19] Bruch L W. *Surf. Sci.* , 1983 , **125** : 194
 [20] Lombardo S J , et al. *Surf. Sci. Rept.* , 1991 , **13** : 1
 [21] Lau K H , Kohn W. *Surf. Sci.* , 1977 , **65** : 607

- [22] Grimley T B. *Proc. Phys. Soc. (London)* , 1967 , **90** : 751
 [23] Sinanoglu O , Pitzer K S. *J. Chem. Phys.* , 1960 , **32** : 1297
 [24] Maclachlan A D. *Mol. Phys.* , 1964 , **7** : 381
 [25] Koper M T M. *J. Electroanal. Chem.* , 1998 , **450** : 189
 [26] Price G L , Venables J A. *Surf. Sci.* , 1976 , **59** : 509
 [27] Langmuir I. *J. Am. Chem. Soc.* , 1932 , **54** : 2798
 [28] Couchmen P R , Jessor W A. *Surf. Sci.* , 1972 , **33** : 429

附录 Cl⁻ 覆盖度 θ 、 σ_M 和 E_{SCE} 的关系

Shi 等给出 Cl⁻/Au(111) 体系详实的电化学数据^[16] , 其在图 2 和图 4 中分别给出 $\sigma_M \sim E$ 、 $\Gamma_{Cl^-} \sim E$ 和 $\Gamma_{Cl^-} \sim \sigma_M$ 的关系曲线(Γ_{Cl^-} 为吸附 Cl⁻ 数密度) 针对 Haiss 等的实验条件 , 可给出表 A 中 θ 、 σ_M 、 E_{SCE} 的对应值. Haiss 等实验体系 0.1 mol/L HClO₄ + 5 mmol/L CsCl 和 Shi 等实验体系 0.1 mol/L HClO₄(或 KClO₄) + 5 mmol/L CsCl (或 KCl) 非常地相近.

表 A 吸附氯离子 θ 、 σ_M 、 E_{SCE} 之间的相互关系Table A The relationship between θ 、 σ_M and E_{SCE} of chloride

| | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| θ | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.40 |
| $\sigma_M / (\mu C/cm^2)$ | 25.55 | 34.24 | 42.93 | 51.61 | 60.30 |
| E_{SCE} / mV | 205.93 | 263.70 | 323.92 | 370.11 | 423.70 |
| θ | 0.45 | 0.50 | 0.51 | 0.52 | 0.53 |
| $\sigma_M / (\mu C/cm^2)$ | 68.99 | 77.68 | 79.41 | 81.15 | 82.89 |
| E_{SCE} / mV | 485.93 | 549.63 | 567.41 | 585.19 | 594.07 |

Surface Stress of Chloride Monolayer on Au(111) Electrode*

Xie Rong , Chen Dongming , Wang Xueqin , He Tianjing , Liu Fanchen**

(Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract Taking Cl⁻ anion as an example , the statistical thermodynamic theory of surface stress of anion adsorption monolayer on Au(111) has been established by using the lattice gas model. The effective pair interaction energy , the surface stress and the two-dimensional isothermal compressibility in chloride adlayer on the Au(111) electrode surface have been calculated. The calculational result of the surface stress of chloride adlayer is associated with the experiment. At lower Cl⁻ coverage , considering the contribution of ClO₄⁻ , the change of surface stress is approximately linearly correlated with charge density. For the Cl⁻/Au(111) system , the difference between surface stress and surface tension is the same order of magnitude of surface stress , which can't be neglected. Therefore , Haiss *et al.*'s experiment results have been successfully explained by the theory.

Key words Surface stress , Intermolecular interaction energy , Anion adsorption , Lattice gas model

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed , Email : feliu@ustc.edu.cn