

Au(111) 上烷烃硫醇 SAMs 表面应力的理论研究*

谢 蓉, 陈东明, 何天敬, 刘凡镇**

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 应用已建立的关于金属表面吸附层中表面应力的统计热力学理论, 计算了 Au(111) 上烷烃硫醇 SAMs 的表面应力及其与烷烃硫醇链长、吸附覆盖度的定量关系. 计算结果与实验相符, 较好地解释了 Berger 等人的实验结果, 特别是解决了在表面应力符号性质上理论与实验的矛盾. 在表面吸附层应力的多种物理起源中, 通过底物的分子间作用力有着决定性的贡献, 揭示了分子的吸附能间接地起着重要作用. 这与阴离子化学吸附体系 $\text{Cl}^-/\text{Au}(111)$ 的有关研究结果相同.

关键词: 自组织单分子层(SAMs); 表面应力; 分子间作用力; 格子气模型

中图分类号: O647.11 文献标识码: A

Theoretical Study on Adsorbate-Induced Surface Stress in the Self-Assembly of Alkanethiols on Gold*

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

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

Abstract By using the established statistical thermodynamic theory of adsorbate-induced surface stress of adsorption monolayer on the metal surface, the surface stress Δg in the self-assembly of alkanethiols on Au(111) surface has been calculated. The quantitative relations of the surface stress Δg with the length N of the alkyl chain of the molecule and with the coverage θ of molecules on Au(111) have been theoretically studied respectively. The calculated results agree with Berger *et al.*'s experiment, and especially the quantitative discrepancy between the theory and experiment on the sign of the surface stress has been resolved. Among various components of the adsorbate-adsorbate interaction energies in the adlayer, the substrate mediated interaction is significant for the adsorbate-induced surface stress, which shows that the indirect contribution of the adsorption energy of alkanethiols through the substrate-mediated interaction is very important. This physical mechanism is similar to that for chloride monolayer on the Au(111) electrode.

Keywords Self-assembled monolayers(SAMs), Substrate-mediated interaction, Surface stress, Lattice gas model

1 引 言

金属表面的烷烃硫醇(简记为 C_nS)自组织单分

子层(SAMs)吸引了相当多的科学与技术兴趣^[1,2], 作为 SAMs 的典型体系, 被用于控制金属表面腐蚀、润湿和磨损性能; 引入各种官能团用于化学和生

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20173051), the Natural Science Foundation of Anhui province (01046302) and The Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China.

** Corresponding author, E-mail: fcliu@ustc.edu.cn Received 28 May 2003; in final form 8 October 2003.

化传感器;用于制造电子学的毫微设备和发展新的毫微制作方式;并于近期用于分子的主宾识别^[3].

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^[4-6].在表面物理方面,吸附对表面应力的影响被认为是固体表面重构的驱动力.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.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.与此相关,原子力显微镜(AFM)、光学镊子和磁珠实验在这方面的应用,具有类似的物理依据.在电化学研究方面,吸附层对表面应力的影响问题构成固体电极电化学热力学研究和争论的重要内容^[7].

最近, Berger 等人研究了 Au(111)上 C_nS SAMs 的表面应力^[2],得到如下的实验结果:① Au(111)上烷烃硫醇 SAMs 的表面应力是压缩性的(compressive);② 在饱和吸附时的表面应力和 C_nS 链长之间呈线形关系;③ 表面应力和被吸附分子数目之间存在正比关系.这是很有意义的实验结果^[5],但是仍无理论解释,且难以解释.首先,分子间 van der Waals 作用力给出扩张性应力,其符号与实验结果相反;其次,偶极-偶极静电作用给出应力 g_{el} 约为 -10^{-3} N/m,虽与实验值符号相同,但量级太小.这些问题带有一般性. Spaepen 在其评论的结论中将其作为待解决的第一个问题,提出一个紧迫问题是解决理论与实验在(111)面应力符号性质上的矛盾^[5].这里,烷烃硫醇 SAMs 是一个典型的有趣的例子.我们曾发展一个简单的统计热力学理论^[6,8,9],在计算 Au(111)表面卤素离子层电压缩和吸附应力方面获得成功,较好地解释了 Cl⁻/Au(111)压缩性应力的符号和量值问题.现在拟推广应用于烷烃硫醇 SAMs/Au(111)的表面应力问题,试图解释 Berger 等的主要实验结果^[2].

2 理 论

2.1 统计热力学公式

2.2.1 物理模型和配分函数.假设在 Au(111)表面上, SAMs 构成均匀组成的准二维格子气模型.单晶表面上所有 SAMs 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,可以用下面的配分函数来描述金属表面的 SAMs 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 为在吸附分子-底物相互作用能 $U(x, y, z)$ 最小处的势能; V 为吸附分子之间的平均相互作用能,

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

其中, $\theta = N_A/N_s$ 为吸附物相对于底物的覆盖度; W 为吸附分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} 为两个吸附分子 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.根据配分函数,利用基本的统计热力学关系,可以导出 SAMs 的各种热力学性质.

2.2.2 表面应力的统计热力学公式.根据弹性力学,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)上 SAMs 构成平面六方结构,由式(1),表面应力 g 是^[6,8,9](关于应力符号的约定,采用文献[4]的建议):

$$g = -\frac{kT}{a_s} \left[\frac{\partial \ln(PF)}{\partial N_s} \right]_{N_A, T} \\ = -\frac{ZW\theta^2}{2a_s} + \frac{kT}{a_s} \ln(1-\theta) - kT \frac{d}{da} \ln j^{(s)}(T) + \frac{dU}{da} + \frac{Z\theta}{2} \frac{dW}{da} \quad (4)$$

式中 a_s 和 a 分别为单个 Au 原子和单个吸附分子的面积.对 Au(111), $a_s = \frac{\sqrt{3}}{2} r_s^2$, $r_s = 2.885 \text{ \AA}$.由文献[8]、[9]的论证可知,式(4)中 $(d/da) \ln j^{(s)}(T) \approx 0$;且随着位置的变化,单个分子吸附能(不包括分子间作用能)的变化很小^[1,3], $dU/da \approx 0$,方程(4)变为:

$$g = -\frac{ZW\theta^2}{2a_s} - \frac{Z\theta^3}{2a_s} \frac{dW}{d\theta} + \frac{kT}{a_s} \ln(1-\theta) \quad (5)$$

这就是金属电极表面上 SAMs 表面应力的基本统计力学公式.它只与吸附分子覆盖度 θ 和吸附离子

之间的有效对相互作用能 W 及其对 θ 的偏导数 $dW/d\theta$ 有关.

通常, 吸附物之间的对相互作用能 W 可以写成它们距离的负幂次形式的和,

$$W = \sum_n W_n \quad (6)$$

$$W_n = \frac{A_n C_n}{Z r^n} = \frac{A_n C_n}{Z r_s^n} \theta^{n/2} \quad (7)$$

C_n 为对相互作用能的系数; A_n 为格子和, 对于平面六方形结构其值列于文献[9]表 1 中, 例如 $A_3 = 10.975$; r 和 r_s 分别为吸附分子之间距离和底物粒子的最近邻距离. 将式(6)代入式(5), 得到六方形吸附层在金属表面上表面应力的计算公式

$$g = -\frac{1}{4a_s} \sum_n (n+2) A_n C_n \frac{1}{r_s^n} \theta^{(n+4)/2} + \frac{kT}{a_s} \ln(1-\theta) \quad (8)$$

2.2 C_nS 的 SAMs 几何结构模型

烷烃硫醇自组织单分子层构成二维晶状序列的密堆积分子系集. 在低温下, SAMs 的结构是由头基和底物之间的化学吸附作用和分子链端之间的非键合相互作用之间的平衡来决定. 在 $C_nS/Au(111)$ SAMs 中, 化学吸附相互作用迫使硫化头基形成一个轻微变形的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 三角格子, 间距大约为 5 \AA . 这个间距, 大于由分子链非键合密堆积相互作用所决定的 4.5 \AA 的链间距(垂直于烷烃链). 其结果是化学吸附链被迫向表面倾斜($\beta \approx 30^\circ$)以保持密堆积, 同时保留对衬底点阵的外延. 其结构如图 1 所示.

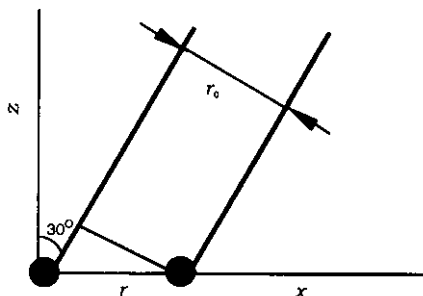


图 1 相互作用能最小时的分子链排列模型

Fig. 1 Two long-chain molecules on solid substrate in $C_nS/Au(111)$ SAMs

2.3 分子间作用力

2.3.1 单点作用模型. 众所周知, 计算分子间作用力可以应用单中心作用模型或者多点加和模型^[10]. 为了在分子水平上理解 $C_nS/Au(111)$ SAMs 的结

构和相行为, 大量的计算机模拟应运而生. 将原子加和方法应用于 SAMs 的计算机模拟存在 Grunze 等所指出的如下的问题^[11]: ① 计算的复杂性严格约束了系统尺寸和大小. ② 缺乏一个用于原子加和模型的适当的力场来描述头基-底物和链-链相互作用. ③ 亚甲基团的联合原子近似受到批评. ④ SAMs 系统的能量超曲面包含了许多局部极小量, 因而, 极有可能模拟流程将会在局部最小量的邻近区域被截流.

鉴于原子加和模型的问题, Grunze 等人尝试简单的、只包括 SAMs 的主要特征, 而忽略了它们的原子论细节的单点作用模型, 取得了成功^[11]. Salem 在多中心加和的基础上解析导出两个长链饱和分子间单点作用公式^[12]. 本工作作为初步研究, 采用了单点作用力模型和 Salem 的公式.

2.3.2 分子间作用力分量. 根据化学吸附理论^[13-15], Au、Ag、Pt 等金属表面上吸附层分子间相互作用能主要包括以下几种: 吸附分子之间的静电相互作用能; 诱导能, 偶极-诱导偶极相互作用能; 包含 van der Waals 吸引力和 Pauli 排斥力在内的 Lennard-Jones(L-J)势; 吸附层内的多体相互作用, 如三体相互作用等; 通过底物传递的相互作用能. 其中, L-J 势、通过底物传递的相互作用能和静电作用能最重要, 本工作只考虑这三项而忽略诱导能、多体作用能等小项的贡献.

L-J 势: Salem 指出^[12], 基于对原子-原子之间相互作用力的加和, 两个长饱和链之间的总的 Van der Waals 引力可用单点作用能来表示. 对于两个长度为 N 的线形链, 总 van der Waals 能可以用 L-J 势来表示^[12]:

$$W_{L-J} = \frac{\epsilon^*}{4} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{25} - 5 \left(\frac{r_0}{r} \right)^5 \right] \quad (9)$$

这里, r_0 为分子间的平衡距离; ϵ^* 为势阱深度,

$$\epsilon^* = (N+1) \epsilon \quad (10)$$

可由晶体的内聚能导出, 理论上内聚能等于固体中原子在平衡位置时的 L-J 势之和. 根据文献[11] $N = 10$ 时 C_nS 晶体内聚能的数据 (25.1 kJ/mol) 导出经验参数为 2.3 kJ/mol .

比较式(9)和(7)可知,

$$A_{23} C_{25} = \frac{Z \epsilon^*}{4} r_0^{25}, \quad A_5 C_5 = -\frac{5 Z \epsilon^*}{4} r_0^5$$

这里, 对于平面六方格子 $Z=6$, 由式(8)和(9), L-J 势对表面应力的贡献 g_{L-J} 是:

$$g_{L-J} = -\frac{1}{4a_s} \sum_n (n+2) A_n C_n \frac{1}{r_s^n} \theta^{(n+4)/2}$$

$$= -0.0197(N+1) \times$$

$$\left[27 \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^{25} \theta^{29/2} - 35 \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^5 \theta^{9/2} \right] \quad (11)$$

式中 g_{L-J} 的单位是 N/m, r_0 和 r_s 的单位是 Å. 对于 Au 原子, $r_s = 2.885$ Å.

偶极-偶极静电作用能. Evans 等人根据表面势研究的实验结果, 得到 C_nS SAMs 的表观偶极矩和之间的线形关系^[16],

$$\mu_0 = 0.255 + 0.0049N \quad (12)$$

电偶极-偶极静电相互作用能的表达式是^[8,9]:

$$W_{el} = 0.624 \frac{A_3 \mu_0^2}{Z r_0^3} \quad (13)$$

联合应用式(8)、(12)和(13), 静电相互作用对表面应力的贡献 g_d 是:

$$g_d = -\frac{1}{4a_s} \sum_n (n+2) A_n C_n \frac{1}{r_s^n} \theta^{(n+4)/2}$$

$$= -0.7924(0.255 + 0.0049N)^2 \theta^{7/2} \quad (14)$$

式中 g_{el} 的单位是 N/m.

通过底物的相互作用能. 对于大多数的化学吸附体系, 尤其是对于大多数吸附原子和小分子, 通过底物的相互作用往往起决定性作用^[17]. 它主要起源于通过底物电子^[13]、声子^[6]的相互作用能, 底物作为第三者时的多体色散能^[14], 以及吸附分子偏离表面吸附势最低点产生的表观排斥能^[9]等. Sellers 等人用 *ab initio* 计算了 $C_nS/Au(111)$ SAMs 的吸附能随吸附分子数目的变化, 揭示了 C_nS 通过底物的相互作用能的存在^[18].

由于作用复杂, 通过底物的相互作用能没有解析的计算公式. 借助于通过底物的色散作用能的表达式, 我们曾提出通过底物作用能的经验表达式^[8,9], 并用于 $C_nS/Au(111)$ SAMs 的计算,

$$W_{sub} = \frac{A_3}{Z} \alpha \frac{1}{r^3} E \quad (15)$$

其中 E 为直接化学吸附于金属的化学基团的吸附热. 根据文献^[10], 经验参数 $E = 43.5$ kJ/mol; α 为吸附分子的极化率, 烷烃硫醇的极化率可以写成基团极化率之和^[19],

$$\alpha = \alpha_{SH} + N\alpha_{CH_2} \quad (16)$$

其中, $\alpha_{CH_2} = 1.84 \times 10^{-24}$ cm³, $\alpha_{SH} = 2.75 \times 10^{-24}$ cm³. 联合应用式(8)、(15)和(16), 通过底物相互作用能对应力的贡献 g_{sub} 是:

$$g_{sub} = -\frac{1}{4a_s} \sum_n (n+2) A_n C_n \frac{1}{r_s^n} \theta^{(n+4)/2}$$

$$= -1.974(2.75 + 1.84N)\theta^{7/2} \quad (17)$$

式中 g_{sub} 的单位是 N/m.

综合 g_{L-J} 、 g_{el} 、 g_{sub} 和构型熵的贡献, 由式(8)、(11)、(14)和(17)得到 Au(111) 表面烷烃硫醇 SAMs 表面应力的表达式

$$\Delta g = -0.0197(N+1) \times$$

$$\left[27 \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^{25} \theta^{29/2} - 35 \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^5 \theta^{9/2} \right] -$$

$$0.7924(0.255 + 0.0049N)^2 \theta^{7/2} -$$

$$1.974(2.75 + 1.84N)\theta^{7/2} +$$

$$\frac{kT}{a_s} \ln(1-\theta) \quad (18)$$

这是我们计算表面应力 g 的具体公式.

3 计算结果与讨论

Berger 等人测量 $C_nS/Au(111)$ SAMs 的表面应力得到如下实验结果^[2]: ① Au(111) 上烷烃硫醇 SAMs 的表面应力是压缩性的 (compressive), $\Delta g < 0$, 其大小如图 2 所示; ② 在饱和和吸附时, 表面应力和链长之间呈线形关系; ③ 表面应力和被吸附分子数目之间存在正比关系. 针对这三个问题, 我们用式(18)计算研究如下.

3.1 表面吸附应力大小、符号及其物理起源

根据我们所采用的几何模型(图 1), 饱和吸附时取 $r_0 = 4.5$ Å, $r = r_0/\sin 60^\circ = 5.196$ Å. 用式(18)计算了饱和吸附时链长为 N C_nS 的表面应力 Δg 的数值, 并列于表 1 中. 表 1 的计算结果表明: ① 计算的总的表面应力是压缩性的, 符号性质与文献^[2]的实验结果相符, 这解决了以往理论与实验的矛盾. ② 通过和实验值的对比, 可以发现对于饱和吸附层来说, 计算结果和实验值相近 (实验误差约为 0.05 N/m^[2]). ③ 表 1 列出分子间相互作用力各个分量和构型项 g_{con} 对表面应力贡献的大小, g_{L-J} 是正的 (扩展性), g_{sub} 、 g_{el} 是负的 (压缩性的), 总的 Δg 是压缩性的. 其中, 通过底物作用力的贡献 g_{sub} 最大, 起决定作用. 这一结果与 $Cl^-/Au(111)$ 的计算结果一致. 这表明, 化学吸附单层的表面应力的物理起源主要是源于通过底物作用能的贡献. 公式(15)表明通过底物的作用能 W_{sub} 正比于直接化学吸附于金属的基团的吸附能 E 大小, 因此, 分子吸附能间接地起着决定性作用. 值得注意, 这里通过底物的作用能表达式象 L-J 势一样是一个经验势, 值得进一步研究以建立发展成一个统一的、严谨的理论公式.

表 1 饱和和吸附时表面应力的计算值 Δg (N/m)

Table 1 The calculated surface stress (in N/m) at saturation coverage ($r=5.196 \text{ \AA}$)

N	g_{L-J}	$g_{el} \times 10^{-3}$	g_{sub}	g_{con}	Δg	$\Delta g_{exp}^{[2]}$
0	0.004874	-2.294	-0.02561	-0.02104	-0.04407	
2	0.01462	-2.473	-0.05989	-0.02104	-0.06877	
4	0.02437	-2.660	-0.09416	-0.02104	-0.09349	-0.07879
6	0.03412	-2.853	-0.1284	-0.02104	-0.1182	
8	0.04387	-3.053	-0.1627	-0.02104	-0.1429	-0.1473
10	0.05362	-3.260	-0.1970	-0.02104	-0.1677	
12	0.06337	-3.474	-0.2313	-0.02104	-0.1924	-0.1940
14	0.07311	-3.694	-0.2655	-0.02104	-0.2171	
16	0.08286	-3.921	-0.2998	-0.02104	-0.2419	

3.2 表面应力与 C_nS 链长的关系

文献[2]给出了饱和吸附层表面应力 Δg 与链长 N 之间的线形关系,画在图 2 中.表 1 的计算结果亦画在图 2 中.比较计算与实验曲线,两者均为直线.可以看出,计算结果不仅体现出表面应力与链长 N 之间的线形关系,而且与实验结果相近,这说明所采用的模型是合理的.从表 1 可以看出,这种线性关系主要由于分子间 L-J 相互作用势和通过底物的相互作用能依赖于 N 所致,静电作用能的贡献较小.

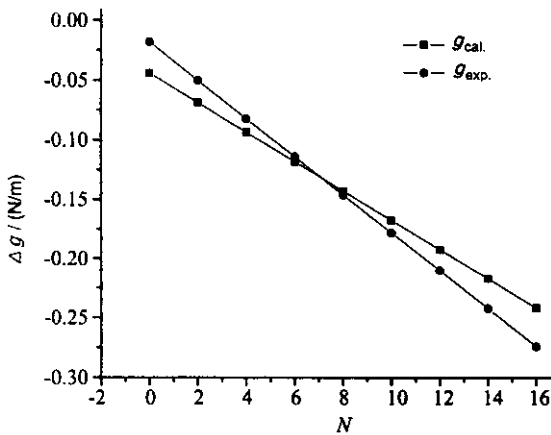


图 2 表面应力随 C_nS 链长的变化

Fig. 2 The surface stress at saturation coverage is plotted as a function of alkyl chain length

3.3 吸附应力与覆盖度的关系

文献[2]提出, $C_nS/Au(111)$ SAMs 自组织引起压缩性的表面应力,随着吸附量增加它服从 Langmuir 型吸附动力学模型.并得出结论,表面应力与被吸附分子数(吸附覆盖度 θ)成比例.我们计

算了 Δg 随 θ 的变化,结果画于图 3 中.我们应用的几何模型仅适用于饱和吸附情况,在这一区域 $\theta > 0.25$, Δg 与覆盖度近似呈直线关系.但是在低覆盖度区域 $\theta < 0.25$,虽然 Δg 随 θ 增大而增大,但不是严格的直线关系.这表明我们的静态模型欲说明 Δg 随 θ 变化的动力学过程,还需要进一步的发展和改进.

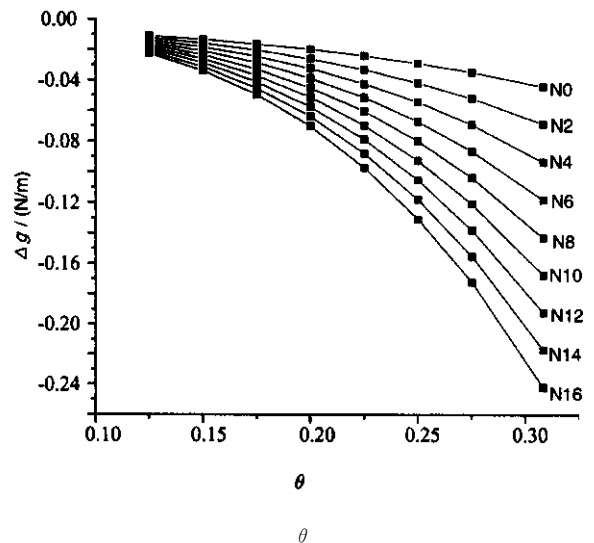


图 3 表面应力随吸附覆盖度的变化

Fig. 3 Dependence of the surface stress on the coverage

4 结 论

综上所述,本工作应用我们已建立的关于金属上表面吸附层中表面应力的统计热力学理论^[6,8,9],计算了 Au(111) 上烷烃硫醇 SAMs 的表面应力及其与烷烃硫醇链长、吸附覆盖度的定量关系.计算结

果与实验相符,较好地解释了 Berger 等人的实验结果^[2],特别是解决了在表面应力符号性质上理论与实验的矛盾.在表面吸附层应力的多种物理起源中,通过底物的分子间作用力有着决定性的贡献,揭示了分子的吸附能间接地起着重要作用.这与阴离子化学吸附体系 $\text{Cl}^-/\text{Au}(111)$ 的有关研究结果相同.

参 考 文 献

- [1] (a) Ulman A. *Chem. Rev.*, 1996, **96**: 1533
 (b) Azzaroni O, Vela M E, Andreasen G, Carro P, Salvarezza R C. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 12267
- [2] Berger R, Delamarche E, Lang H P, Gerber C, Gimzewski J, Meyer E, Guntherodt H J. *Science*, 1997, **276**: 2021
- [3] Schreiber F. *Progress in Surface Science*, 2000, **65**: 151
- [4] Ibach H. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1994, **12**: 2240
- [5] Spaepen F. *Acta Mater.*, 2000, **48**: 31
- [6] Xie Rong (谢蓉), Chen Dongming (陈东明), Wang Xueqin (汪雪琴), He Tianjing (何天敬), Liu Fanchen (刘凡镇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 405
- [7] Schmickler W, Leiva E. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **453**: 61
- [8] Wang X, Chen R, Wang Y, He T, Liu F C. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 7568
- [9] Xie R, Chen D M, Wang X, He T, Liu F C. *J. Phys. Chem B*, 2002, **106**: 12948
- [10] Buckingham A D. In *Intermolecular Interactions*, Pullman B, Ed., Wiley: Newyork, 1978. Ch. 1
- [11] Taut C, Pertsin A J, Grunze M. *Langmuir*, 1996, **12**: 3481
- [12] Salem L. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**: 2100
- [13] Muscat J P. *Prog. Surf. Sci.*, 1987, **25**: 211
- [14] Bruch L W. *Surf. Sci.*, 1983, **125**: 194
- [15] Lombardo S J, Bell A T. *Surf. Sci. Rept.*, 1991, **13**: 1
- [16] Evans S D, Ulman A. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**: 462
- [17] Zhdanov V P, *Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces*, Plenum, New York, 1991. 105
- [18] Sellers H, Ulman A, Shnidman Y, Eilers J E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 9389
- [19] Weast R C, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2000.