

探针作用下自组装膜的分子动力学模拟*

兰惠清 张嗣伟 王德国

石油大学(北京)机电学院, 北京 102200

摘要 用分子动力学模拟的方法研究了在金探针作用下沉积在金(111)表面的十六烷基硫醇自组装膜的纳米摩擦特性. 整个模拟过程包括平衡、压缩和扫描3个阶段. 结果表明, 在压缩阶段, 随着探针和膜之间距离的减小, 和探针相邻近分子的倾角增大, 势能也随之增大. 在扫描阶段, 膜出现连续滑移, 且S层随着扫描方向被拖动, 甚至被破坏.

关键词 分子动力学模拟 自组装膜 纳米摩擦特性

近十几年来, 对于自组装膜(Self-assembled monolayers, SAM), 特别是化学吸附在金(111)表面上的烷基硫醇膜, 已进行了相当广泛的研究^[1]. 因为这些膜不仅在抗磨和耐腐蚀方面具有很好的应用前景, 而且还可以作为生物分子微观功能化衬底^[2].

到目前为止, 已有不少学者用分子动力学模拟方法研究了两层化学吸附在金(111)表面的烷基硫醇膜在压缩和滑移条件下的微观摩擦学特性^[3~7]. 为了进一步研究在集中力作用下这些自组装膜的微观摩擦特性, 本文进行了金探针作用下吸附在金(111)表面的十六烷基硫醇膜的分子动力学模拟.

1 模型

1.1 自组装膜模型

本文采用 Tupper 等提出的模型来建立十六烷基硫醇自组装膜的结构^[4,5]. 模拟所用的模型由 64 条 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{S}$ 链组成, 而每条链又由 1 个 S 端基、15 个 CH_2 基和 1 个 CH_3 头基组成.

同一条链中的基团伸长作用势函数为

$$U_S(l) = \frac{k_l}{2}(l - l_0)^2, \quad (1)$$

式中: k_l 为伸长系数, l 为两基团间的距离, l_0 为平衡时两基团间的距离, 参数取值为:

$$\begin{aligned} k_{l\text{CH}_2\text{-CH}_3} &= 2738 \text{ eV/nm}^2, & k_{l\text{CH}_2\text{-CH}_2} &= 2738 \text{ eV/nm}^2, \\ k_{l\text{CH}_2\text{-S}} &= 2738 \text{ eV/nm}^2; & l_{0\text{CH}_2\text{-CH}_3} &= 0.1523 \text{ nm}, \\ l_{0\text{CH}_2\text{-CH}_2} &= 0.1523 \text{ nm}, & l_{0\text{CH}_2\text{-S}} &= 0.1815 \text{ nm}. \end{aligned}$$

弯曲势函数为

$$U_B(\theta) = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2, \quad (2)$$

式中: θ 是 C-C-C 和 S-C-C 之间的夹角. 弯曲势函数参数 k_θ 和 θ_0 的取值见表 1^[4].

表 1 弯曲势函数参数

参数	C-C-C	S-C-C	Au-S-C
$k_\theta \times 10^3 / \text{K} \cdot \text{rad}^{-2}$	62.5	62.5	62.5
$\theta_0 / (^\circ)$	109.5	114.4	100.0

扭转势函数为

$$U_T(\phi) = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \phi + \alpha_2 \cos^2 \phi + \alpha_3 \cos^3 \phi + \alpha_4 \cos^4 \phi + \alpha_5 \cos^5 \phi, \quad (3)$$

式中: ϕ 为二面角; 对于碳氢链系数^[3]取 $\alpha_0 = 1.116$, $\alpha_1 = 1.462$, $\alpha_2 = -1.578$, $\alpha_3 = 0.368$, $\alpha_4 = 3.156$, $\alpha_5 = -3.788$, 单位为 10^3 K .

不同分子间和同一分子内间距超过 3 个原子间距的伪原子之间的作用力为 Lennard-Jones 6-12 势函数,

2001-07-10 收稿, 2001-09-12 收修改稿

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59735110)和高等学校博士点学科专项科研基金(批准号: 97042510)资助

E-mail: lanhuiqing@163.net

$$U_{LJ}(r) = 4.0\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

式中： r 为 2 个伪原子间的距离， σ 为特征长度， ϵ 为相互作用强度的能量特征值，Lennard-Jones 成对势函数参数见表 2^[3]。

表 2 Lennard-Jones 成对势函数参数

参数	σ/nm	ϵ/K
CH ₃	0.3905	88.1
CH ₂	0.3905	59.4
S	0.4250	200.0

金原子和自组装膜的作用势函数用 12-3 的势函数表示，

$$U_{\text{Au-m}}(r) = 2.117\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right], \quad (5)$$

参数取值为^[5]：

$$\epsilon_{\text{Au-CH}_3} = 6.20 \times 10^{-3} \text{ eV}, \quad \epsilon_{\text{Au-CH}_2} = 4.48 \times 10^{-3} \text{ eV},$$

$$\epsilon_{\text{Au-S}} = 1.75 \times 10^{-1} \text{ eV}, \quad \epsilon_{\text{Au-CH}_3} = 0.3495 \text{ nm},$$

$$\sigma_{\text{Au-CH}_2} = 0.3495 \text{ nm}, \quad \sigma_{\text{Au-S}} = 0.2565 \text{ nm}.$$

模拟计算的自组装膜有 64 条烷烃链，与刚性的 192 个基底金原子组成一个微正则系综。膜的面积为 $3.992 \times 3.457 \text{ nm}^2$ ，与实验数据得到的数密度 0.214 nm^2 相一致^[8]。初始时分子呈反式排列，形成相邻间距为 0.499 nm 的六角形结构。链分子的倾角为 28° ，系统温度为 300 K 。

在 X-Y 平面内采用周期性边界进行模拟。对每个粒子采用五阶 Gear 预测-校正算法求解方程。由于粒子的初始速度是随机赋值的，所以在计算时每 200 个时间步长就要对初始速度进行修正(时间步长为 0.4 fs)

模拟分 3 步进行^[7]：首先，金衬底上的自组装膜在 40 ps 后达到平衡；其次，在探针尖和衬底距离为 1.0 nm 时，探针以一定的速度 0.1 m/s ，沿着 $\langle 001 \rangle$ 方向向衬底压缩，直到抵达膜表面；最后，探针以相同的速度沿 $\langle 010 \rangle$ 方向扫过膜表面。压缩和

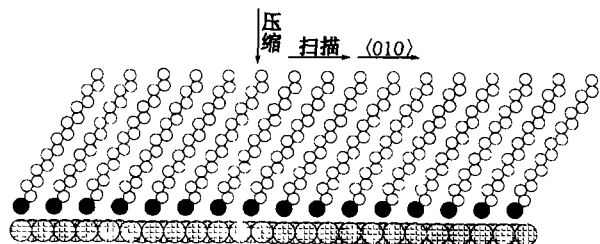


图 1 自组装膜的压缩和扫描示意图

阴影原子为 Au，实心原子为 S，其余为甲基和亚甲基

扫描过程如图 1 所示。

1.2 探针模型

常用的探针呈三棱锥形，所以模拟的模型由 8 层金原子构成的四面体组成，共 120 个金原子，沿 $\{111\}$ 面上的 $\langle 001 \rangle$ 方向排列，用短程嵌入原子势函数来表征其体相和表面性能。与文献^[6]类似，上两层原子固定，接下去的两层原子受热变形，其余层的原子是自由状态。探针金原子和自组装膜的作用势函数与(5)式相同。

2 模拟结果分析

程序在 SUN 5500 并行机上运行，操作系统为 SUN OS 5.7，语言为 ANSI C。模拟时间为 ns 量级，模拟的自组装膜面积为 nm^2 尺度，所以能够得出分子级的摩擦特性^[6]。可见，分子动力学模拟能用来研究自组装膜的纳米摩擦特性，可为黏滑现象的解释提供一个依据。

程序运行结果可按以下 3 个阶段说明：

2.1 平衡阶段

通过监视膜的势能和膜平面法向的平均倾角值来判断是否达到平衡。如图 2 所示，在 40 ps 的平衡阶段末，烷基硫醇基在金(111)表面形成了一种紧密堆砌的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的晶格结构。基团链与法向约成 28° 的倾角，硫的端基约束在金(111)面上的中空位置上。这些都与其他模拟^[3-6]和实验^[8]结果相一致。

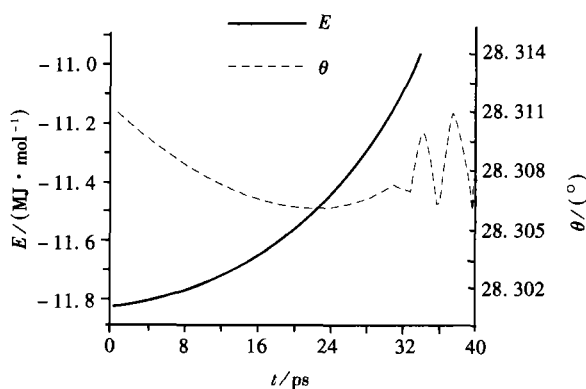
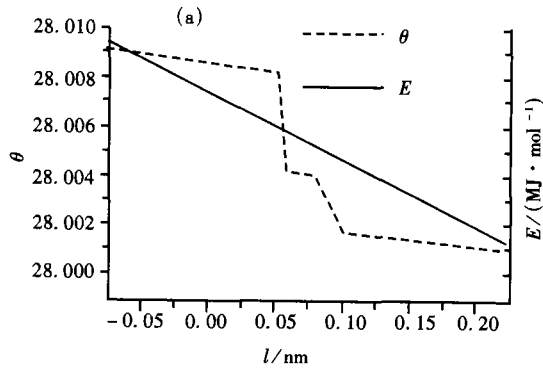


图 2 平衡过程中的势能 E 和倾角 θ 随时间的变化

2.2 压缩阶段

在膜和探针明显接触之前，两个系统都有足够的时间达到平衡，探针尖缩短约 0.28 nm 。为了模拟弹性变形，探针在距膜 Au 衬底约 1.9 nm 处停止。

在压缩过程中,当探针抵达膜表面时,径向载荷和探针接触处的膜高度的变化如图3所示.在图3(a)中,随着探针和膜的距离的减小,和探针相邻的最近4条链的倾角 θ 增大,势能 E 也随之增大.



当探针压到膜下0.1 nm时停止,然后往上提升.在图3(b)中, f_n 表示和探针相邻的最近分子所受的正压力,它的变化也随 l 的减小而呈上升的趋势,且斜率越来越大.

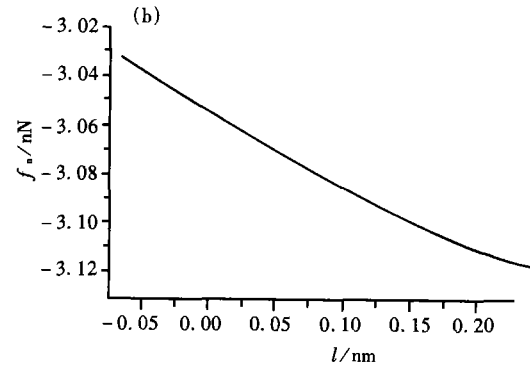


图3 压缩过程中的倾角 θ 、势能 E 和正压力 f_n 随探针和膜的距离 l 的变化

2.3 径向扫描阶段

在图4中,可以看到出现连续滑移,然后发生有规律的黏滑,与图5所示的膜的空间结构相一致,其平均周期等于滑过一个单元的时间(4.99 ps).当探针滑过链的头基假原子的位置时(即约在图4(a)中5.0和14.0 ps的位置),表现出很大

的摩擦力.倾角随着扫描方向有增大的趋势.

探针移走后,自组装膜的倾转方向与扫描方向一致,在约12.5 ps处S层中的空位处被上拉(见图4(b)).可能此处S和衬底Au原子间的键被破坏,以至于SAM的整个高度下降.这与文献[6]的结果相一致.

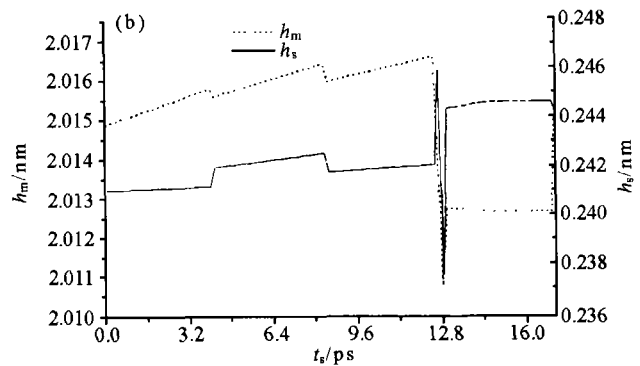
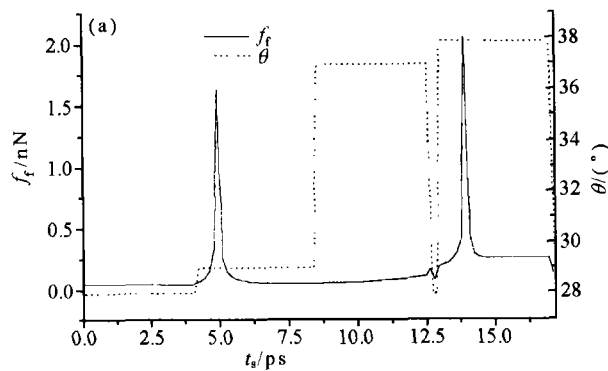


图4 扫描过程中摩擦力 f_r 、倾角 θ 、自组装膜的高度 h_m 和S层高度 h_s 随时间的变化

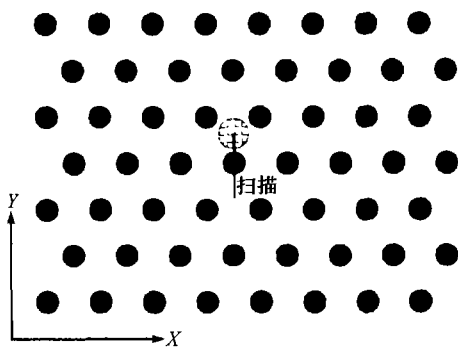


图5 探针在自组装膜表面扫描的示意图
空心原子为探针尖Au原子, 实心原子为S原子

3 结论

模拟结果表明,在压缩过程中,随着探针和膜的距离的减小,和探针相邻的最近4条分子的倾角增大,势能也随之增大.而在扫描过程中,出现连续滑移,呈现与空间结构相一致的有规律的黏滑.且探针滑过链的头基假原子的位置时,出现很大的摩擦力.S和衬底Au原子间的键随着扫描方向被拖动,甚至被破坏.上述结果大体上与前人的实验^[8]一致.

致谢 对清华大学摩擦学国家重点实验室胡元

中教授在方法上给予指导,和石油大学(北京)网络中心陈义陆主任在程序运行方面提供帮助表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films. New York: Academic Press, 1991
- 2 Kumar A, et al. Patterned condensation figures as optical diffraction gratings. *Science*, 1994, 263: 60
- 3 Hautman J, et al. Simulation of a monolayer of alkyl thiol chains. *J Chem Phys*, 1989, 91: 4994
- 4 Tupper K J, et al. Compression-induced structural transition in a self-assembled monolayer. *Langmuir*, 1994, 10: 2335
- 5 Tupper K J, et al. Molecular dynamics simulations of friction in self-assembled monolayer. *Thin Solid Films*, 1994, 253: 185
- 6 Bonner T, et al. Molecular dynamics study of scanning force microscopy on self-assembled monolayers. *Surface Science*, 1997, 377~379: 1082
- 7 Koike A, et al. Molecular dynamics simulations of sliding friction of Langmuir-Blodgett monolayers. *J Chem Phys*, 1996, 105: 6060
- 8 Liu G Y, et al. Reversible displacement of chemisorbed n-alkyl thiol molecules on Au (111) surface: an atomic force microscopy study. *Langmuir*, 1994, 10: 367

刘东生院士荣获 2002 年度 Tyler 环境科学成就奖

2002年4月1日,设立于美国南加州大学的Tyler奖委员会宣布,将2002年“Tyler环境成果奖”授予中国科学院地质与地球物理研究所刘东生院士与美国哥伦比亚大学Wallace S. Broecker教授。

Tyler环境科学成就奖是世界环境科学界最高奖项,被学术界称为“环境科学诺贝尔奖”,是由John Tyler和Alice Tyler于1973年创立的,专门授予在环境科学、能源、医药等领域贡献杰出的科学家。该奖的获得者都是在环境科学各领域作出开创性贡献的顶尖科学家,以前的获奖者包括Edward O. Wilson和Jane Goodall及若干诺贝尔奖获得者。刘东生院士是第一位获该奖的中国科学家。这也是迄今中国大陆科学家获得的世界最高等级自然科学奖。

刘东生院士是国际著名古脊椎动物学家、第四纪地质和环境地质学家。1942年毕业于西南联大,获澳大利亚国立大学名誉科学博士和香港岭南大学名誉法学博士;曾任国务院环境保护委员会专家组组长、中国科学技术协会书记处书记、中国科技馆馆长、中国第四纪研究委员会主任,国际第四纪研究联合会主席、国际环球环境大断面计划(PEP-2)负责人等职,是中国科学院,第三世界科学院和欧亚科学院院士。他多次获得国家奖励及陈嘉庚奖,何梁何利奖,中华绿色科技奖特别金奖等奖项。

刘东生院士早年从事古脊椎动物研究,后致力于中国黄土的研究,在20世纪50年代,为第四纪环境变迁多旋回理论提供了重要的陆相证据,对第四纪“多次冰期”理论的发展产生过深刻的影响。20世纪80年代初他将黄土地层与深海氧同位素地层对比,将中国黄土纳入全球环境演化的框架,成为与深海记录和极地冰岩心并列的全球性古环境记录,从而开辟了我国黄土与古全球变化研究的领域,成为后来一系列研究的重要起点,奠定了第四纪黄土古气候学研究的基本框架。在20世纪60年代末国际环境科学崛起之时,刘东生院士率先在我国开展了环境地质调查,这对中国环境地质和环境科学的确立、地方病防治及环境质量控制均有开拓性意义。他多次率领希夏邦马峰、珠穆朗玛峰和青藏高原综合考察队,开辟了我国的高山科考事业,为后来该领域的研究奠定了重要的基础。在长达半个世纪的科学生涯中,他为我国多个第四纪环境研究机构的建立做出了杰出的贡献,为中国的地球和环境科学领域培养了大批人才。

刘东生院士自“八五”以来连续负责了国家自然科学基金重大项目“我国干旱半干旱区15万年来环境演变的动态过程与发展趋势”和“东亚古季风演变过程及与全球变化的联系”。他领导的干旱区环境演化与全球变化研究组已陆续获得了4项国家杰出青年资助,也是获得国家自然科学基金首批资助的创新研究群体之一。

刘东生院士发表了专著5部,主编文集数十卷,发表论文300多篇,其中《黄土与环境》(Loess in China)是国际黄土研究的核心文献。

(供稿 姚玉鹏)