

# 可公度自组装膜原子尺度黏-滑摩擦特性研究\*

张涛 张靖 王慧 胡元中

清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

**摘要** 使用经典分子动力学模拟的方法研究了金(111)上自组装膜的挤压和摩擦过程. 计算结果表明摩擦力对应于表面的几何结构而周期变化. 膜中不同单体粒子(头基和尾基)以有序的黏滑和跳跃的方式运动. 静止下层膜的头基都有2~3个准稳态位置. 黏滞阶段头基在其中一个准稳态处振荡, 两层相对滑动膜的尾基一起被拖动. 而在滑动阶段头基同时跳到一个新的准稳态, 上层膜的尾基相对下层向前跳动晶格常数的一半. 由此建立起摩擦过程中自组装膜链分子完整的运动模式并和 Tomlinson 模型所预测的进行了比较.

**关键词** 分子动力学模拟 自组装膜 滑动摩擦 黏-滑过程

关于干摩擦的研究已经进行了三百多年, 作为基础物理的一部分, Coulomb 定律也已广为人知. 尽管这些定律在宏观尺度上可用 Bowden-Tabor 的黏着模型很好地加以解释<sup>[1]</sup>, 但始终没有一个成功的微观理论. 近年来, 随着实验手段的提高, 例如原子力显微镜(AFM)的出现, 以及描述原子尺度上摩擦问题的纳米摩擦学<sup>[1,2]</sup>的建立, 使得对原子级光滑表面间的无磨损摩擦, 可以通过非线性模型, 如 Tomlinson 模型<sup>[3]</sup>和 Frenkel-Kontorova (FK)<sup>[4]</sup>模型进行解析分析和分子动力学模拟(MD)<sup>[5,6]</sup>, 这些方面都进行了很多研究.

对于非金属表面的无磨损摩擦, 表面声子的激发被认为是能量耗散的主要方式. 但耗散具体过程并不清楚. 其中一个主要困难在于建立摩擦特性和分子结构间的关系. 有序有机膜, 如 Langmuir-Blodgett(LB)膜和自组装膜(SAMs)<sup>[7]</sup>能改变组成分子的成分, 十分适合于进行与摩擦相关的表面现象的研究. 已经有一些模拟<sup>[8,9]</sup>和实验工作, 表明自组装膜的摩擦特性与膜分子链长、尾基以及膜厚等因素有关. 但对于相对滑动表面间膜分子及其组成粒子的运动方式的细节依然不清楚. 本文描述了用分子动力学模拟方法来研究十二烷硫醇/金(111)自组装膜的挤压和摩擦性质, 分析了原子尺度上的黏-滑运动和相应的表面构形的变化.

## 1 理论模型

对自组装膜的模拟采用由 Hautman 和 Klein 提出的模型<sup>[10]</sup>. 每个自组装膜分子中的硫头基、亚甲基和尾基(甲基)分别用一个拟原子代替. 势函数中的键角项为二次谐振函数, 扭转项采用 Ryckaert-Bellmans 形式的势函数, 即扭转角的指数展开式. 分子间作用和同一分子内距离超过3个键长的非键作用都用 Lennard-Jones 6-12 函数表示. 类似文献 [9] 中所述, 对文献 [10] 中所用的势函数进行修改, 使之能包括谐振键长伸展项. 另外, 原有的连续 12-3 基体-自组装膜作用函数改为用表面原子作用势来表示.

模拟系统由两层相对的自组装膜组成, 其中每层都包括 100(10×10)根 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SH 分子, 它们通过化学吸附到刚性的双层金(111)面上. 系统尺寸为 4.995 nm×4.326 nm, 膜的数密度定在每个分子 0.214 nm<sup>2</sup>. 膜分子初始为全 *trans* 构形并以间距  $a = 0.4995$  nm 排列, 此即硫头基在金上形成晶格的最小近邻距. 每个基体由 300 个金原子排成两层刚性的(111)面.

在( $x, y$ )面上施加二维周期性边界条件. 用速度 Verlet 算法来对 Newton 运动方程进行积分, 步长 0.5 fs. 用 Nose-Hoover chain 方法来保持平均温度在 300 K. 模拟分 3 步进行: 首先自组装膜平衡

2001-11-05 收稿, 2002-01-07 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 59875042, 50075043)和“九八五”专项基金(批准号: 281100600)资助

E-mail: zhangt98@mails.tsinghua.edu.cn

200 ps, 然后上层膜沿  $Z$  轴以 10 m/s 的速度进行压缩直到得到所需的载荷, 最后在不同法向载荷下平衡 25 ps 后, 使上层基体沿  $X$  轴(11 $\bar{2}$ ) 相对下层基体滑动, 速度从 5~100 m/s. 在模拟中, 观察系统总势能和自组装膜相对法向的平均倾斜角的变化, 以确定系统是否达到平衡. 继平衡 200 ps 后, 硫醇自组装膜便在金(111)面上形成密集排列的可公度的( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $R30^\circ$ 晶格, 其中烷烃链平均倾斜约  $28^\circ$ . 硫头基被约束在金面的空穴位上. 这些都和实验和其他模拟结果有很好的一致.

## 2 计算结果及讨论

图 1 给出了挤压阶段在基体缓慢接近过程中法向载荷和自组装膜平均厚度的变化曲线. 挤压的速度为 10 m/s, 相对一般实验中的速度, 这是相当快的, 但仍比金和膜中的声速慢得多, 这就使得系统中只有自然的涨落, 而不会引入附加的变化. 当两层膜接近到足以发生有相互作用的距离时, 膜厚近似线性减小, 载荷迅速增大. 而当压缩进行到一定程度时, 载荷变化突然加快. Tupper 等<sup>[9]</sup>认为由挤压导致头基的结

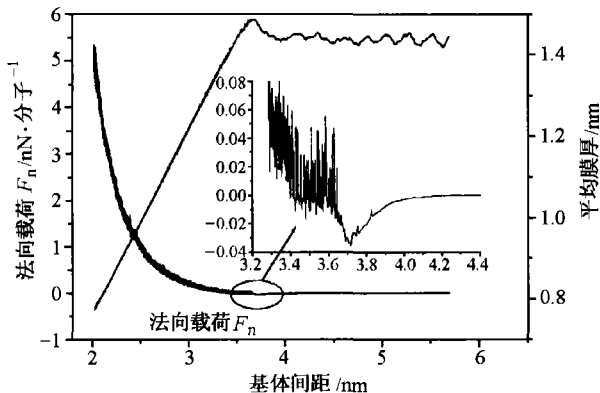


图 1 法向载荷(下曲线)和平均膜厚(上曲线)随基体间距的变化

在压缩时试验点沿曲线从右向左移动. 内框给出了当两层膜刚开始接触时的法向载荷曲线

构转变, 从而引起烷烃链堆积模式的变化, 从而使得载荷增大突然加快. 在 AFM 实验中, 当探针和试样接近时, 在法向力曲线中会有一个由于长程力而产生的小的吸引阱. 相应的模拟结果<sup>[11]</sup>也显示出类似称为 jump to contact (JC) 的现象. 在本工作的模拟中, 两层膜的原子也会由于受到对方的吸引而突然隆起, 使得局部膜厚突然增大. 膜中的单体粒子由于这种非绝热运动而开始激烈的振动并激发表面声子, 这就产生了法向接触时的能量耗散, 温度在仅仅 0.025 ps 的

短时间内由 300 K 跃升到 640 K.

图 2 给出了膜以 5 m/s 的相对速度滑动 225 ps 时切向力和平均倾斜角的变化曲线. 此时两层金基体间的法向距离保持为 2.61 nm, 法向力平均值为每分子 0.69 nN, 标准偏差 0.038. 可以看到两条曲线都表现出周期性的黏滑性质, 且周期均为 2.5 nm, 正好是晶格常数  $a$  的一半. 这可以用 Tomlinson 模型的“拉扯”机理来解释. 在膜间和膜内作用的竞争之下, 表面原子可作为被另一表面拉扯的独立振子. 在 stick 时, 表面原子被约束, 平动能量转化为膜的弹性形变能, 切向力近似线性增大; 在滑动时, 势能壁垒被克服, 原子发生跳跃, 切向力立即减小. 这样的跳跃释放了储存的弹性能并导致跳跃原子的振动. 于是发生了摩擦耗散. Tomlinson 模型是一个相当直接和简单的模型, 它描述的这种非绝热运动是否能在自组装膜的滑动中发生呢? 是什么样的微观运动导致了这种有序的黏滑现象? 为解决这些问题, 我们研究了自组装膜中单体粒子的运动, 主要是头基和尾基在运动中的行为, 因为主要是它们决定了烷烃链的行为.

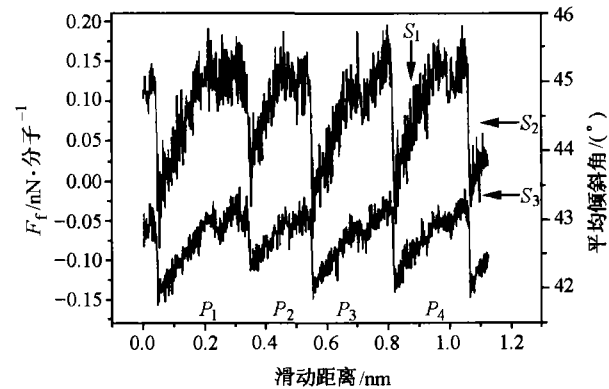


图 2 切向力和平均倾斜角随滑动距离的变化

载荷  $F_n = 0.69 \text{ nN} \cdot \text{分子}^{-1}$ , 滑动速度  $V_s = 5 \text{ m/s}$ , 切向力  $F_t$ (上端曲线), 平均倾斜角(下端曲线). 每个点代表 0.25 ps 内的平均值, 即 500 个步长.  $S_1 \sim S_3$  是一个黏滑周期的 3 个典型状态:  $S_1 \sim S_3$  分别为 0.875, 1.065, 1.0675 nm. 滑动过程包括 4 个完整的黏滑周期:  $P_1 \sim P_4$ .

图 3 中给出了下层膜部分头基的轨迹. 以下不特别说明的头基都是仅指下层膜的. 可见, 所有的硫基团都有两个以上的准稳态位置(MP), 每个准稳态都位于 3 个最近邻金原子形成的三角形的中心上方. 有较多准稳态位置的基团会更活跃, 这就意味着它们的动能更大. 大多数时候, 头基仅仅在 2 或 3 个准稳态间跳动, 其余的都是非稳定的. 考察

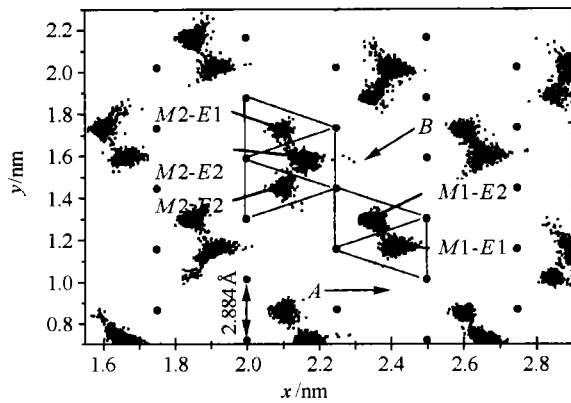


图3 下层膜中头基的运动

金(111)基面上S运动轨迹的俯视图。实心点表示金原子, 每个不规则的灰色区域是下层膜中一个分子的S基团的轨迹。M1和M2是两个典型例子。M1-E1等是S的稳定位置。A和B是非稳定位置

两个典型的有2和3个准稳态头基M1和M2。统计模拟的结果发现, 尽管M2的平均动能只比M1大约5%, 但滑动过程中M2的最高速度将近是M1的两倍。同样地, 它们都有不稳定的位置: A和B。模拟结果还表明, 头基在一个黏滑周期约50 ps的黏滞阶段中仅在一个准稳态位置附近振荡, 滑动阶段则在约0.5 ps中从一个准稳态位置跳跃到另一准稳态。发生

跳动之后, 头基可能在紧接着的黏滞阶段中一直停留在新的准稳态, 或者立即跳回原来的准稳态。一般会保持在新的准稳态位置, 仅仅当处于整个模拟过程的开始两个黏滑周期时才会跳回原位, 这可能是由于从平衡到恒速滑动需要一个过渡过程。膜中单体粒子突然的跳动在黏滞阶段也可能发生, 但只是少数比较活跃的有3个准稳态位置的头基才有可能, 而且必须是在进入稳定滑动之后, 即过渡过程结束之后。在黏滞阶段的跳动会突然释放被拉扯的头基并使得摩擦力突然下降。上层膜的头基运动则十分简单, 它们在稳定滑动过程中会和上层移动的金基体同步运动。

图4(a)~(c)给出了一个黏-滑周期(P4)中不同时刻尾基在黏滞、滑动时和滑动后的俯视图。其中T1是下层膜中的一个尾基, T2是上层膜中和T1有相互作用的一个尾基。图4(d)显示了T1和T2在沿滑动方向(x)和垂直滑动方向(y)的位移之差, 以此来表示它们的相对运动:  $\Delta x = x_{T2} - x_{T1}$ ,  $\Delta y = y_{T2} - y_{T1}$ 。可以看到, 在黏滞时T2相对T1基本静止, 且位置处于下层膜的某个空穴之上; 滑动一经发生, T2立即相对T1跳到滑动方向上的下一个空穴位置。一个例外是在过渡滑动过程(P1~P2)时, T2即使在滑动阶段也相对静止。

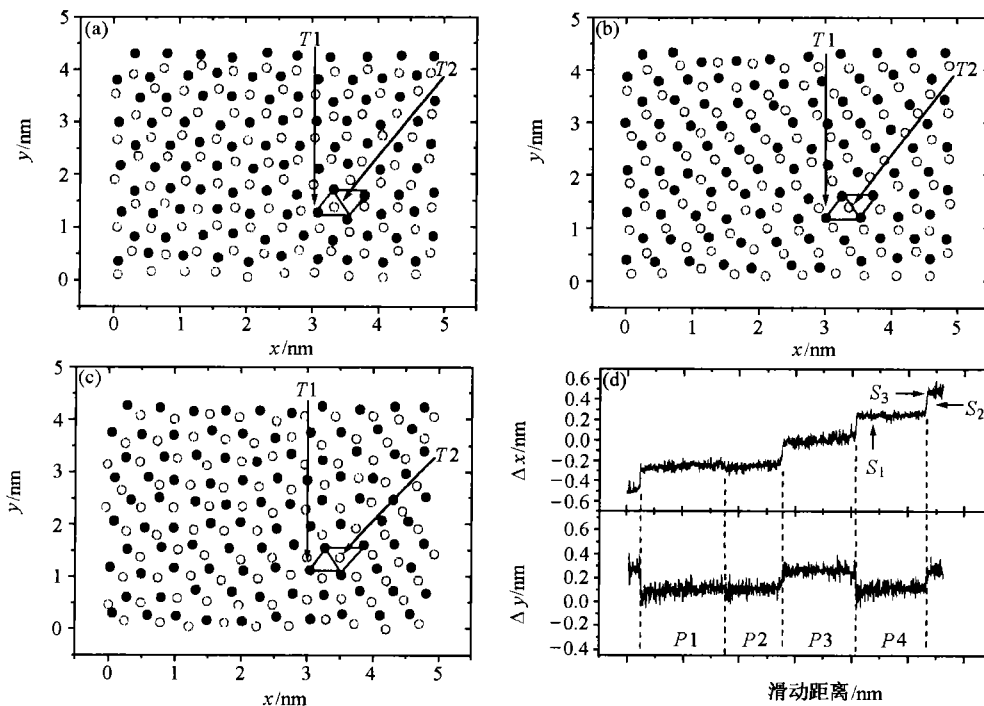


图4 两层膜尾基的相对运动

(a)~(c) 一个黏-滑周期P4内不同时刻尾基构形的俯视图。实心 and 空心点分别是下层和上层膜的尾基。其中各自滑动距离: (a)为0.875 nm; (b)为1.065 nm; (c)为1.0675 nm, 分别对应于图2中的S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>和S<sub>3</sub>; (d) T1和T2在x和y方向的相对运动:  $\Delta x$ (上部分)和 $\Delta y$ (下部分)

最终可以建立整个系统黏-滑运动的完整图景. 在稳定滑动中, 自组装膜会以周期性的黏-滑方式运动, 每个周期都由长时间的黏滞阶段和短暂的滑动 (slip) 阶段组成. 在黏滞阶段, 上层膜的头基被移动的金基体拉着同步滑动. 两层膜的尾基互锁在一起向前移动, 但要比基体和上层膜的头基要慢. 下层膜的头基则被下层基体约束在准稳态位置附近. 于是烷烃链被拉长并向下层基体弯曲, 平均倾斜角相应变大. 在短暂的滑动阶段, 几乎膜中所有的单体粒子都经历剧烈的突然跳动, 除了上层膜的头基还和基体一块在移动. 上层膜分子沿滑动方向向前跳到下一个位置, 而下层膜则跳回原位. 于是平均倾斜角也突然降低到原来的值. 在不同的法向载荷和滑动速度下也发现了同样的结果. 正是自组装膜的有序可公度表面结构和膜间作用导致这种周期性黏-滑运动的产生. 膜间作用和膜-基体作用的竞争决定了过程的黏-滑特性.

### 3 结论

本文采用了分子动力学模拟方法研究了自组装膜原子尺度上摩擦的机理问题. 挤压过程中当两层膜足够接近时, 同样观察到了模拟 AFM 实验中探针和试样接触时发现的 JC 现象. 计算结果表明摩擦力对应于表面的几何结构发生周期变化. 膜中不同单体粒子(头基和尾基)以有序的黏-滑和跳跃的方式运动, 这种运动和摩擦力的变化直接相关. 静止下层膜的头基都有 2~3 个准稳态位置. 黏滞阶段头基在其中一个准稳态处振荡, 两层相对滑动膜的

尾基一起被拖动. 而在滑动阶段头基同时跳动到一个新的准稳态, 上层膜的尾基相对下层的向前跳动晶格常数的一半. 由此建立了摩擦过程中自组装膜链分子完整的运动模式.

### 参 考 文 献

- 1 Singer I L, et al. eds. *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992
- 2 Persson B N J, et al. eds. *Physics of Sliding Friction*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996
- 3 McClelland G M, et al. *Friction at the Atomic Scale*. Singer I L et al. eds. *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 405~422
- 4 Bak P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. *Rep Progr Phys*, 1982, 45: 587
- 5 Harrison J, et al. Molecular-dynamics simulation of atomic-scale friction of diamond surfaces. *Phys Rev B*, 1992, 46: 9700
- 6 Glosli J N, et al. Molecular-dynamics study of sliding friction of ordered organic monolayers. *Phys Rev Lett*, 1993, 70 (13): 1960
- 7 Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. Boston: Academic Press, 1991
- 8 Koike A, et al. Molecular dynamics simulations of sliding friction of Langmuir-Blodgett monolayers. *J Chem Phys*, 1996, 105 (14): 6060
- 9 Tupper K J, et al. Molecular-dynamics simulations of friction in self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 1994, 253 (1-2): 185
- 10 Hautman J, et al. Simulation of a monolayer of alkyl thiol chains. *J Chem Phys*, 1989, 91 (8): 4994
- 11 Landman U, et al. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, 1990, 248: 454