

乙硫醇与金作用的 TOF-SIMS 研究

王荧荧 梁汉东 左丹英
(中国矿业大学北京校区, 北京 100083)

分子自组装技术近二十年来得到了蓬勃的发展。研究者们先后探索和建立了许多自组装体系, 其中硫醇在金表面所形成的自组装单分子膜的研究是其中的研究热点^{[1][2][3]}。其主要原因是研究者们认为与其他许多功能团相比, 金与硫之间具有更强烈的相互作用, 长链烷基硫醇分子的巯基与金之间被认为通过极性共价键连接, 而在金表面自组装形成单分子膜。

二次离子质谱作为一种获取样品表面化学信息的有效工具, 它具有直接分析样品表面、快速、灵敏等优点^[4]。为了进一步探讨金与硫的表面相互作用, 我们选取乙硫醇进行了金与乙硫醇相互作用的 TOF-SIMS 实验。

实验: 取 1ml 乙硫醇(北京化学试剂厂)溶于 25ml 甲醇(北京化工厂), 配制成 4% 的乙硫醇甲醇溶液。用微量进样器取适量该溶液滴于金箔上, 自然风干, 送入 TOF-SIMS 样品室。仪器条件: PHI 公司 TFS-2000 型飞行时间型二次离子质谱(TOF-SIMS)。一次离子源采用 ⁶⁹Ga, 电压条件-15KV, 一次束电流 1 μ A, 真空度 8.9×10^{-8} Pa, 负离子高分辨状态下测试(在 ²⁸Si 处分辨率可达到 7500), 扫描面积 2 μ m, 扫描时间 5.0min。

乙硫醇与金作用所形成的 Au_mS_n 系列团簇如图 1 所示。其中包括 5 个系列: AuS_n 系列团簇(n=1-5, 图 1.a), Au₂S_n 系列团簇(n=1-3, 图 1.b), Au₃S_n 系列团簇(n=1-4, 图 1.c), Au₄S_n 系列团簇(n=1-4, 图 1.d) 和 Au₅S_n 系列团簇(n=1-2, 图 1.e)。可以看出, 在质谱图中显示了丰富的金硫团簇特征离子峰。这些特征离子峰的出现说明了金与乙硫醇中的硫存在相互作用, 在特定的质谱条件下, 产生一系列金硫团簇。

在质谱图上, 也存在着一系列有机污染峰, 可以将它们分为两组。一为金自身缔合离子吸附有机物所形成的特征离子峰, 包括: AuCCH₂(m/z 223)、Au(CCH₂)₂(m/z 249)、Au₂CCH₂(m/z 420)、Au₃CCH₂(m/z 617)和 Au₄CCH₂(m/z 814)。二为金硫团簇吸附有机物而形成的特征离子峰, 包括: AuSCCH₂(m/z 255)、AuS(CCH₂)₂(m/z 284)、Au₂SCCH₂(m/z 452)、Au₃SCCH₂(m/z 649)、Au₃SSCCH₂(m/z 681)、Au₄SCCH₂(m/z 846)和 Au₄SSCCH₂(m/z 878)。这些特征离子峰的存在表明在质谱的系统中存在着有机物的污染; 同时, 也从另一个方面证实了金的自身缔合离子可以与硫形成金硫团簇, 所形成的金硫团簇也能吸附系统中的有机物。对比硫磺与金作用所得的质谱图, 可以发现上述各峰同样存在于硫磺与金相互作用所得的质谱图。

综上所述, 可以看出, TOF-SIMS 作为一种高效、灵敏的现代分析手段, 在现代分子自组装研究领域, 可以与扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、侧向力显微镜(LFM)、磁力显微镜(MFM)和扫描探针显微术(SPM)相互配合, 作为一种新型分析手段, 应用于分子自组装的表面分析。

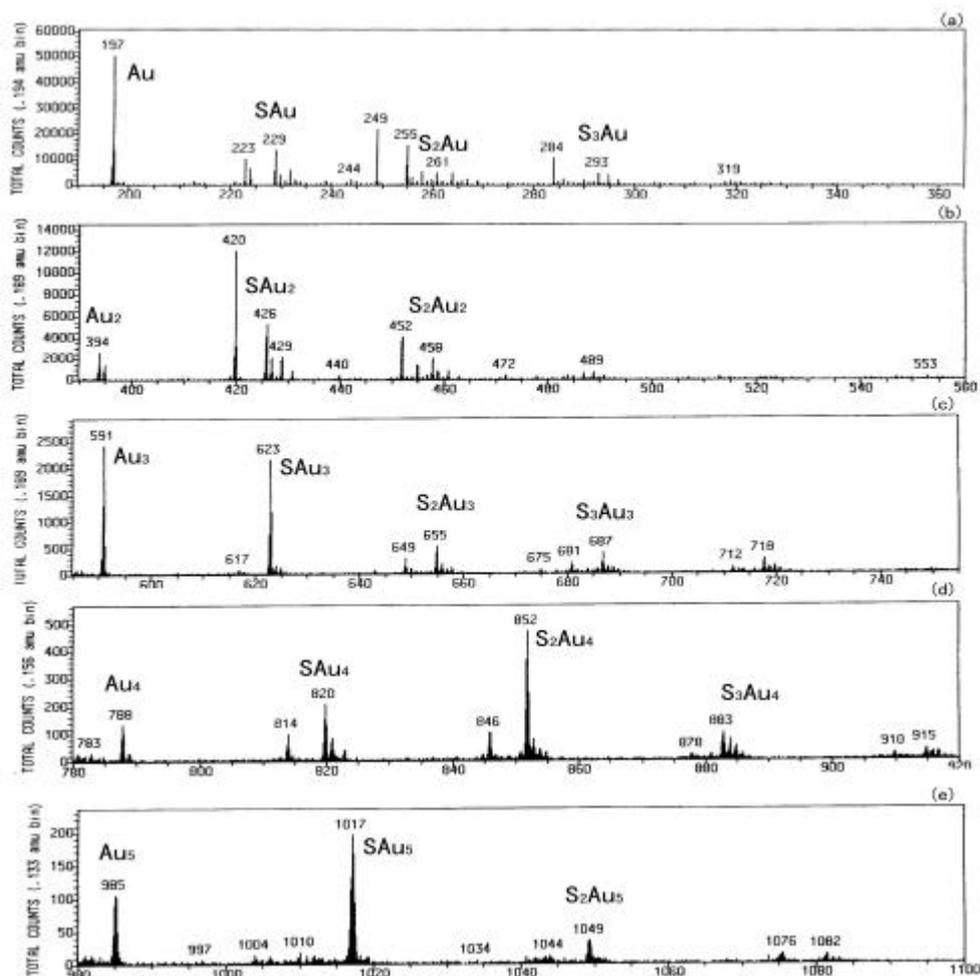


图 1 乙硫醇与金作用的局部放大质谱图

Figure 1 Part of mass spectrum derived from the interaction between ethyl mercaptan and gold

Observation of the Interface Interaction between Ethyl Mercaptan and Gold with TOF SIMS

Wang Yingying, Liang Handong, Zuo Danying

(China University of Mining and Technology Beijing Campus, Beijing 100083)

Abstract

Using the Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), the interface interaction between ethyl mercaptan and gold is observed. A series of gold-sulfur cluster ions are shown on the mass spectrum, which demonstrate the Self-Assembled Monolayers (SAMs) between mercaptan and gold monolayers