

金属基底-烷基硫醇自组装单层电子隧穿过程中 电化学参数测定方法的研究进展

李志果^{1,2}, 戴建远^{1,3}, 张 婧¹, 史艳青¹, 毕树平^{*1}

(1. 南京大学化学化工学院, 江苏南京 210093;

2. 岭南师范学院化学化工学院, 物理化学研究所, 广东湛江 524048;

3. 四川大学化学学院, 四川成都 610064)

摘 要: 本文对金属基底-烷基硫醇自组装单层(SAMs)电子隧穿过程中重要电化学参数电子传递速率常数(k)、传递系数(α)和隧穿常数(β)测定方法的研究进展进行综述, 并对该领域今后研究发展方向提出了我们的思考和展望。参考文献 69 篇。

关键词: 烷基硫醇; 自组装单层; 电子隧穿; 电化学参数(k, α, β); 综述

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-6144(2014)05-742-07

1 引言

桥接电子转移的研究具有重要的科学意义^[1-2]。自组装单层(Self-assembled Monolayers, SAMs)具有稳定性好、厚度可控、易制备和多样化等特点, 已成为研究电子转移过程理想的“桥”。电子隧穿是通过 SAMs 电荷转移的一个重要组成部分, 而且隧穿过程的研究对于分子和电子器件的设计, 以及扫描隧道显微镜技术的应用具有重要的指导意义^[3-6]。隧穿过程的研究通常采用三个体系^[1-8]: (1) 密堆积、无针孔缺陷的 SAMs; (2) 共价或静电结合电活性物质的 SAMs; (3) 金属-绝缘体-金属连接体结构(Metal-insulator-metal, MIM)。隧穿过程中隧穿电流 I 和电子传递速率常数 k 随给体和受体之间的距离 d , 即 SAMs 的厚度的增加呈指数性递减: $I = I_0 e^{-\beta d}$ (或 $k = k_0 e^{-\beta d}$)^[6]。其中, I_0 和 k_0 为指前因子, β 为与 SAMs 结构相关的隧穿常数。已有文献对 SAMs 的研究^[9-11], 以及对纳米器件中电子隧穿的机理及其研究方法^[12-14]进行了综述。本文着重对金属基底-烷基硫醇自组装单层 SAMs 电子隧穿过程中电化学参数(k, α 和 β)测定方法的研究进展进行综述, 并对今后的研究发展方向进行了展望。

2 电化学参数(k, α 和 β)测定方法

隧穿方程中电化学参数主要包含电子传递速率常数(k)、传递系数(α)和隧穿常数(β)。本文总结了这些参数求算方法的流程框架图(图 1), 并结合框架图对参数 k, α 和 β 的求算方法进行了探讨。

2.1 隧穿方程中参数 k 的求算方法

2.1.1 循环伏安法 循环伏安法(CV)是求算通过 SAMs 电子传递速率的常用方法。研究体系为密堆积、无针孔缺陷的 SAMs, 或共价及静电结合氧化还原物质的 SAMs。对于密堆积、无针孔缺陷的 SAMs, 隧穿电流很小, SAMs 界面电活性物种的浓度和本体溶液中相差不大, 此时 Butler-Volmer 方程可简化为: $i = i_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}]$ 。当过电位很小时^[15], e^x 近似为 $1+x$, 因此 $i = i_0 (-nF\eta/RT)$, i 与 η 呈线性关系。 $-\eta/i$ 具有电阻的因次, 称为电荷传递阻抗 R_{ct} , 则 $R_{ct} = RT/nFi_0$ 。由于 $i_0 = nFAk_0C$, 代入得到 $k_0 =$

收稿日期: 2014-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20975049); 国家自然科学基金青年基金(No. 21205105); 广东省自然科学基金(No. S2012040007348)

* 通讯作者: 毕树平, 男, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为纳米薄膜表界面电分析化学和分子环境科学。

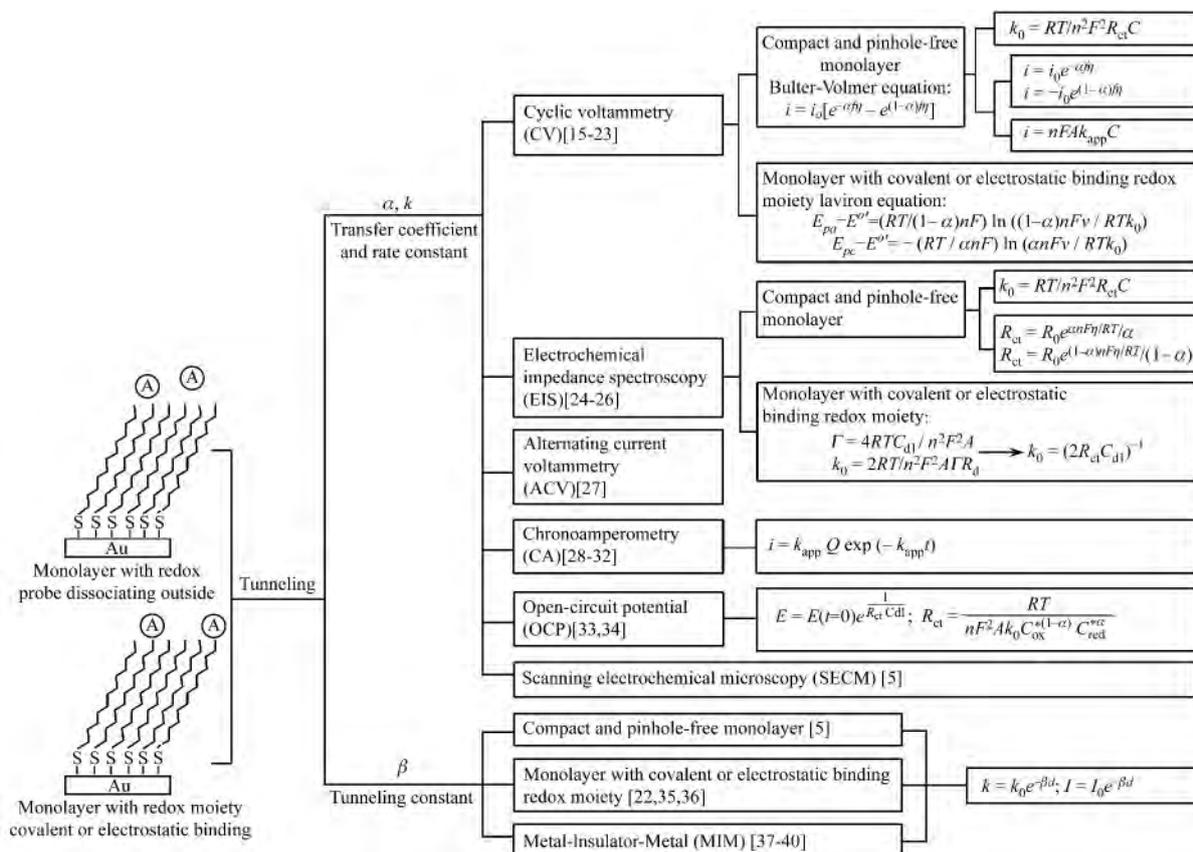


图 1 隧穿方程中电化学参数 (k, α, β) 计算方法的流程框架图^[15-40]

Fig. 1 The sketch map for calculating the electrochemical parameters (k, α, β) of tunneling equation^[15-40]

Electron transfer coefficient (α); electron transfer rate constant (k); standard rate constant (k_0); apparent rate constant (k_{app}); charge transfer resistance (R_{ct}); charge transfer resistance at formal potential (R_0); tunneling constant (β); tunneling current at potential $E(i)$; exchange current at formal potential (i_0); over potential (η); concentration of oxidized or reduced probes (C_{ox} and C_{red}); redox peak potential of redox moiety (E_{pa} and E_{pc}); scan rate (v); coverage of SAMs (Γ); double layer capacitance (C_{dl}); adsorption pseudocapacitance (C_a); thickness of SAMs (d); $f = nF/RT$, n was electron transfer amount, F was $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, R was $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and T was temperature.

$RT/n^2 F^2 R_{ct} C$ 。当过电位为大的负值^[15-17], $\exp(-\alpha f \eta) \gg \exp[(1-\alpha) f \eta]$, 则 $i = i_0 e^{-\alpha f \eta}$; 当过电位为大的正值^[15-17], $\exp(-\alpha f \eta) \ll \exp[(1-\alpha) f \eta]$, 则 $i = -i_0 e^{(1-\alpha) f \eta}$ 。以 $\ln i$ 对 η 作图得到 Tafel 曲线, 高过电位处曲线呈线性关系, 根据斜率计算出 α 和 i_0 , 代入方程 $k_0 = i_0/nFAC$ 而得到 k_0 。此外, 根据 $k_{app} = i/nFAC$ 可求算不同过电位处的 k_{app} , 其中 i 为不同过电位处的隧穿电流。需要注意的是, CV 测量的电流除了隧穿电流, 还包含充电电流。因此, 运用 CV 法求算速率常数时必须对电流进行校正。与密堆积、无针孔缺陷的 SAMs 相比, 利用共价或静电结合氧化还原探针的 SAMs 来研究隧穿过程, 传统观点认为具有以下特点^[18-23]: 质量传递的效果减少; 氧化还原探针通过统一的桥相连; 氧化还原探针周围的微环境可以控制。电子传递速率可根据 Laviron 方程: $E_{pa} - E^{\prime} = (RT/(1-\alpha)nF) \ln((1-\alpha)nFv/RTk_0)$ 或 $E_{pc} - E^{\prime} = -(RT/\alpha nF) \ln(\alpha nFv/RTk_0)$ 求算。由 E_{pa} (E_{pc}) 对 $\ln v$ ($\log v$) 作图, 当 v 较大, 峰电位差 ($E_{pa} - E_{pc}$) 数值大于 $200/n$ (n 为转移电子数) 时, 呈现线性关系, 根据斜率得到 α 值, 代入 Laviron 方程计算得到 k_0 。但 Laviron 方程应用的前提是假定 α 和电极电位无关, 而实际情况并非这样; 氧化还原探针可能存在多重速率常数。

2.1.2 交流阻抗法 由于背景电流的干扰, CV 难以准确提供电子传递的信息。交流阻抗法 (EIS) 可以克服这些缺点, 方便地测量电子传递速率常数, 它具有以下优点: 小的电势微扰, 可以把扩散和动力学控制的频率区域分开, 并同时测量其它电化学参数 (如扩散系数和界面电容等)。对于密堆积、无针孔缺陷的 SAMs, 根据溶液中氧化还原物质的能奎斯特图, 选择等效电路拟合分析, 可以得到不同电位下电活性物种通过单层的电荷传递阻抗 R_{ct} 。在低过电位区域^[24], 速率常数 $k_0 = RT/n^2 F^2 R_{ct} C$ 。在高过电位区域^[25], 根据 Butler-Volmer 方程, 当过电位 η 为大的负值, 则 $R_{ct} = R_0 e^{\alpha n F \eta / RT} / \alpha$; 当过电位为大的正值, 则 $R_{ct} = R_0 e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} / (1-\alpha)$ 。由 $\ln R_{ct}$ 对 η 作图, 由斜率得到 α 值。把 R_{ct} 代入到 $k_{app} = RT/n^2 F^2 R_{ct} C$, 得到不

同 η 处的 k_{app} 。对于共价或静电结合电活性物质的 SAMs, 利用 Randles 等效电路图拟合分析能奎斯特图, 得到 R_{ct} 和假想电容 C_{AD} [26], 代入方程 $k_o = (2R_{ct}C_{AD})^{-1}$ 计算 k_o 。

2.1.3 交流伏安法 Creager 等 [27] 以交流伏安法 (ACV) 峰电流与背景电流的比率和频率对数作图, 运用 Randles 等效电路图拟合得到共价结合电活性物质 SAMs 的电子传递速率。该方法与 EIS 法相比, 拟合参数较少, 减小了错误收敛的发生; 容易探测到速率常数的分布; 数据分析不需要交流信号相角的信息; 很小的伏安峰就可以用来分析, 排除了充电电流的影响。

2.1.4 计时安培法 [28-32] 共价结合电活性物质的 SAMs, 可用计时安培法 (CA) 法求算其界面电子传递速率。电极电势由初始电位阶跃到电活性物质的氧化或还原电位。在给定的过电位下 ($\eta = E - E^o$), $\ln i = \ln k_{app} + \ln Q - k_{app}t$, 电流 i 随时间 t 呈指数性衰减。由 $\ln i$ 和 t 作图, 如果线性关系良好, 表明 SAMs 具有好的均一性和有序性, 电活性物质具有相同的 k_{app} , 由直线斜率得到 k_{app} ; 如果 $\ln i \sim t$ 偏离直线关系, 表明 SAMs 的非均一性, 电活性物质将产生一系列 k_{app} 。其它的因素, 如未补偿电阻产生的 iR 降, 也会导致 $\ln i \sim t$ 偏离直线关系。

2.1.5 开路电位法 2006 年 Mandler 等 [33-34] 提出了根据开路电位法 (OCP) 测量 SAMs 界面电子传递速率的新方法。研究得出, 烷基硫醇/悬汞电极上 $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$ 的开路电位 E 随时间 t 的变化遵循方程: $E = E(t=0)e^{-R_{ct}C_{dl}}$ 。根据 $\ln E \sim t$ 的斜率, 可以得到 R_{ct} 。把 R_{ct} 代入方程 $R_{ct} = RT/(nF^2Ak_oC_{Ox}^{1-a}C_{Red}^a)$, 计算得到 k_o 。开路电位测量速率常数的优点是对体系扰动小, 对电子交换测量更加灵敏。

2.1.6 扫描电化学显微镜 2004 年 Bard 等 [5] 提出了利用扫描电化学显微镜 (SECM) 测量通过 SAMs 电子传递速率的新方法。方法具有以下优点: 可以进行稳态测量; 降低了双电层充电和其它瞬态行为的影响; 电极尺寸很小, 减小了欧姆降。当溶液中存在高浓度的氧化还原物种, 可以测量很快的电子传递速率 ($10^8 s^{-1}$ 或 $10^{11} cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)。对于密堆积、无针孔缺陷的单层, SECM 测量的电流 $i_{direct} = nFAk_{direct}C^o$, 其中 k_{direct} 为电子隧穿的速率常数。根据 SECM 测定的接近曲线, 进行理论拟合可得到 k_{direct} 。对于共价结合电活性物种的 SAMs, 速率常数的测量需要媒介体。Bard 等采用 $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 和 $IrCl_3^-$ 作为媒介体, 基于方程: $k_{eff} = [k_{Ox}k_b\Gamma / (k_{Ox}C^o + k_b + k_f)] + k'$, 对 HS-Fc/HS(CH₂)_nCH₃ 混合 SAMs 中二茂铁 (Fc) 的电子传递速率进行了测量。其中 k_{eff} 为有效速率常数, k_{Ox} 为媒介体氧化反应的速率常数, k_b 和 k_f 为电子隧穿速率常数, Γ 为混合 SAMs 中 Fc 的覆盖量, C^o 为溶液中媒介体的浓度, k' 为直接隧穿和针孔缺陷的速率常数。

表 1 总结了氧化还原探针 (位点) 通过金 (汞) 电极上烷基硫醇单层的速率常数。可以看出, 实验条件接近 (硫醇和探针种类相同) 时, 不同课题组得到的 k 值相差很大。假设测量方法正确, k 值较大差别的原因应当是硫醇单层的结构不同: (1) 构建的烷基硫醇单层可能存在一些缺陷 (针孔或塌陷), 使得氧化还原探针及离子能够渗透进入单层内部; (2) 烷基硫醇单层即使不存在缺陷, 也存在内源性通道, 电压驱动下一些小的离子会渗透进入 SAMs, 引起单层介电常数的变化。此外, 文献中速率常数的符号表达不统一, 有 k_o 、 k_{app} 、 k_{direct} 和 k_{eff} 等, 导致对一些基本概念的理解混乱不清。

表 1 氧化还原探针 (位点) 通过金 (汞) 电极上烷基硫醇单层的速率常数 k

Table 1 Rate constant k of redox probe/moiety through thiol-SAMs on gold (Hg)

SAMs	Electrodes	Electrolytes	Probe/moiety	Methods	Rate constant k	Ref.
HS(CH ₂) ₅ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	SECM	0.21 cm·s ⁻¹	[5]
HS(CH ₂) ₇ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	SECM	0.046 cm·s ⁻¹	[5]
HS(CH ₂) ₉ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	SECM	3.81 × 10 ⁻² cm·s ⁻¹	[5]
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	SECM	5.54 × 10 ⁻⁴ cm·s ⁻¹	[5]
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	CV	0.95 × 10 ⁻⁵ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	CV	0.14 × 10 ⁻⁵ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃	Hg	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Benzoquinone	CV	4.4 × 10 ⁻⁶ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Benzoquinone	CV	1.64 × 10 ⁻⁵ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Hg	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Benzoquinone	CV	3.0 × 10 ⁻⁶ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Hg	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Benzoquinone	CV	2.4 × 10 ⁻⁶ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	Benzoquinone	CV	1.05 × 10 ⁻⁵ cm·s ⁻¹	[17]
HS(CH ₂) _n -H ₂ Q (n=0,1,4,6,8,10,12)	Au	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	H ₂ Q (hydroquinone)	CV	79.4-3.63 × 10 ⁻⁴ s ⁻¹ (n=0-12)	[19]

(续表 1)

SAMs	Electrodes	Electrolytes	Probe/moiety	Methods	Rate constant k	Ref.
HS(CH ₂) _n CH ₃ ...azurin ($n=4,7,9,11,13,15,17$)	Au(111)	20 mmol·L ⁻¹ NH ₄ AC (pH 2.6)	Blue copper protein azurin	CV	350-0.09 s ⁻¹ ($n=4-17$)	[21]
HS(CH ₂) _n -H ₂ Q ($n=1,4,6,8,10$)	Au	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	H ₂ Q (hydroquinone)	CV	46.8-0.0032 s ⁻¹ ($n=1-10$)	[22]
HS(CH ₂) ₅ CH ₃	Au	1 mol·L ⁻¹ NaF	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-}	EIS	4.31×10 ⁻⁵ cm·s ⁻¹	[24]
HS(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Au	1 mol·L ⁻¹ NaF	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-}	EIS	5.91×10 ⁻⁶ cm·s ⁻¹	[24]
HS(CH ₂) ₅ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ LiClO ₄	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	EIS	1.41×10 ⁻² cm·s ⁻¹	[24]
HS(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ LiClO ₄	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	EIS	1.03×10 ⁻⁴ cm·s ⁻¹	[24]
HS(CH ₂) ₁₅ COOH... cytochrome C	Au	4.4 mmol·L ⁻¹ potassium phosphate(pH 7.0)	CytochromeC	CV	0.4 s ⁻¹	[26]
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+}	OCP	2.16×10 ⁻⁷ cm·s ⁻¹	[33]
HS(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+}	OCP	1.42×10 ⁻⁹ cm·s ⁻¹	[33]
HS(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Au	0.1 mol·L ⁻¹ KNO ₃	Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+}	OCP	2.14×10 ⁻¹⁰ cm·s ⁻¹	[33]

2.2 隧穿方程中参数 α 的求算方法

传递系数 α 是能垒对称性的量度。通常利用 CV 法和 EIS 法得到氧化还原探针(位点)通过烷基硫醇的 α 值,再根据 α 值计算得到 k 值。表 2 总结了金表面烷基硫醇 SAMs 上氧化还原探针(位点)电化学响应的传递系数 α ,可看出探针(位点)的 α 值和链长、基底电位以及溶液 pH 值等因素相关^[19,25,35,36]。

表 2 氧化还原探针(位点)通过金电极上烷基硫醇单层的传递系数 α
Table 2 Transfer coefficient α of probe/moiety through thiol-SAMs on gold

Thiols	Transfer coefficient α		Ref.
	αn^*	$(1-\alpha)n^*$	
HS(CH ₂) _n -H ₂ Q($n=0,1,4,6,8,10,12$)(H ₂ Q: hydroquinone)	0.89-0.64($n=0-12$)	1.05-0.90($n=0-12$)	[19]
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃ (Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} as redox probes)	0.2332-0.3063(-700 -- 200 mV)		[25]
HS(CH ₂) _n C ₂ -Azo($n=2,4,6$)(Azo: Azobenzene)	0.91-1.05($n=2-6$)	0.93-1.05($n=2-6$)	[35]
HS(CH ₂) ₂ C ₂ -Azo(Azo: Azobenzene)	0.77-1.42(pH 3.2-8.6)	0.57-1.39(pH 3.2-8.6)	[36]

* Here, n^* is electron transfer amount of electrode reactions and n was the amount of methylene(-CH₂-). αn^* is for oxidation reaction and $(1-\alpha)n^*$ was for reduction reaction. The potentials in Ref. [25] are given with respect to the formal potential of Fe(CN)₆^{3-/4-} with 1 mol·L⁻¹ KCl as supporting electrolyte.

2.3 隧穿常数 β 的求算方法和影响因素^[35-56]

根据隧穿方程: $i = i_0 e^{-\beta d}$ 和 $k = k_0 e^{-\beta d}$, 隧穿电流 i 和速率常数 k 随 SAMs 厚度 d 的增加呈指数性递减。方程两边取对数,得到 $\ln i = \ln i_0 - \beta d$ 和 $\ln k = \ln k_0 - \beta d$ 。由 $\ln i$ 或 $\ln k$ 对 d 或亚甲基单元个数 n 作图,根据直线的斜率求算得到 β ^[22,35-41]。表 3 对不同硫醇 SAMs 体系的隧穿常数 β 进行了汇总,得出以下结论:(1)氧化还原物质的浓度、类型、结合方式及基底电位对 β 没有影响。例如,溶液中(Ru(NH₃)₆³⁺ 和 Fe(CN)₆^{3-/4-})^[5,8,41]、共价结合(二茂铁或对苯二酚)^[19,22,29,45]、静电结合(细胞色素 C)^[26,51] 或范德华力结合(铜蓝蛋白)^[21]的探针通过烷基硫醇 SAMs 的 β 均为 $1.0 \pm 0.1/\text{CH}_2$;(2)硫醇链结构对 β 值影响很大^[35,55]。例如,Liu 等^[35] 研究得到偶氮苯单层 HS(CH₂)_n-AzoCH₂CH₃ 中 -CH₂- 的 β 为 $1.34 \pm 0.2/\text{CH}_2$, 大于烷基硫醇单层的 β 。作者认为偶氮苯硫醇单层具有较小的倾斜角以及偶氮苯电子传递引起了空间构象变化,导致 β 的增大。有些文献报道得出烷基硫醇 SAMs 的 β 较小^[47],原因可能是研究的 SAMs 体系存在问题,导致电子传递并非完全以隧穿方式进行,而呈现多个路径;(3)链间耦合的影响。Finklea 等^[53] 考察了 HS(CH₂)_nC(O)NHCH₂-pyRu(NH₃)₅^{2+/3+}/HS(CH₂)_mCOOH 混合单层体系。当 $n=m$, β 为 $0.97 \pm 0.03/\text{CH}_2$; $n>m$, 电活性探针暴露于 SAMs 外部,链间耦合作用较小, β 为 $0.83 \pm 0.03/\text{CH}_2$; $n<m$, 电活性探针埋于 SAMs 内部,链间耦合作用较强, β 仅为 $0.16 \pm 0.02/\text{CH}_2$;(4)端基的影响。端基(-CH₃、-OH、-COOH)不同对简单烷基硫醇 SAMs 的 β 影响较小^[15,26,43]。芳香类化合物,由于具有大的共轭体系,电子流动性增加, β 减小^[6,48];(5)电极基底的影响。Waldeck 等^[52] 研究得出 Au(111)和 Hg 上 HS(CH₂)₁₁CH₃ 单层的 β 基本相同,分别为 $1.14 \pm 0.09/\text{CH}_2$ 和 $1.02 \pm 0.20/\text{CH}_2$; InP 电极上 β 为 $0.049 \pm 0.07/\text{CH}_2$ 。作者认为 SAMs 倾斜角的差异导致了 β 的不同,较大倾斜角 SAMs 的链间耦合作用较大。其它研究也表明,Hg 和 Au 表面上烷基硫醇单层的 β 相同^[33,49];(6)温度的影响。Park 等^[54] 研究

得到温度改变不影响对苯二酚 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{H}_2\text{Q}$ 单层的 β 值。Smalley 等^[45] 研究 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3/\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 混合单层, 观察到 β 随温度升高而稍微降低。

表 3 文献报道的隧穿常数 β 总结Table 3 Tunneling constant β from literature reports

SAMs	Electrodes	Probe/moiety	Methods	Tunneling constant β	Ref.
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	Au	—	MIM	$1.3-1.4 \text{ \AA}^{-1}$	[40]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=5,7,9,11$)	Au	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	SECM	$1.0/\text{CH}_2$	[5]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=11,13,15,17$)	Au	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	CV	$1.02 \pm 0.20/\text{CH}_2$	[8,41]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=3-11$)	Au	—	CP-AFM	$1.2/\text{CH}_2$	[42]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=7,9,11,13,15$)	Au	—	CP-AFM	$1.07 \pm 0.06/\text{CH}_2$	[43]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n-\text{H}_2\text{Q}$ ($n=0,1,4,6,8,10,12$)	Au	H_2Q (hydroquinone)	CV	$1.0/\text{CH}_2$	[19,22]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3 \cdots \text{azurin}$ ($n=4,7,9,11,13,15,17$)	Au	Blue copper protein azurin	CV	$1.03 \pm 0.02/\text{CH}_2$	[21]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CONHCH}_2\text{-pyRu}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ ($n=10,11,15$)	Au	$\text{pyRu}(\text{NH}_3)_5^{3+}$	CA	$1.06 \pm 0.04/\text{CH}_2$	[29]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($5 \leq n \leq 9$)	Au	—	CP-AFM	$1.45/\text{CH}_2$	[46]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{-AzoCH}_2\text{CH}_3$ ($n=2,4,6$)	Au	Azo (Azobenzene)	CV	$1.34 \pm 0.2/\text{CH}_2$	[35]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_3$ ($n=0-6$)	Au	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	CV	$2.0 \pm 0.2/\text{CH}_2$	[55]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{-naphthoquinone}$ ($n=2,5,8$)	Au	naphthoquinone	CV	0.36 \AA^{-1}	[47]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_3$	Au	—	STM	$0.47 \pm 0.08 \text{ \AA}^{-1}/\text{C}_6\text{H}_4$	[48]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=6-12,14,16,18,20,22$)	Au	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	CV	$1.08 \pm 0.20/\text{CH}_2$	[44,56]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} \cdots \text{cytochrome C}$ ($n=5,10,15$)	Au	Cytochrome C	CV, EIS	1.0 \AA^{-1}	[26]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=11,15,17$)	Hg	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	OCP	$1.2/\text{CH}_2$	[33]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n=7,8,9,10,11,13,15,17$)	Hg	—	Hg/SAM/Hg	$1.04 \pm 0.06/\text{CH}_2$	[49]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	—	—	Hg/SAM// SAM/Hg	$0.87 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ $0.61 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$	[6]
Oligophenylene thiols Benzylic derivatives of oligophenylene	—	—	—	$0.67 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$	—
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	Hg	—	STM	$1.14 \pm 0.09/\text{CH}_2$	[52]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	Au(111)	—	—	$1.02 \pm 0.20/\text{CH}_2$	—
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$	Au(111)	—	—	$0.90 \pm 0.30/\text{CH}_2$	—
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	InP(100)	—	—	$0.49 \pm 0.07/\text{CH}_2$	—

* MIM(metal-insulator-metal), CP-AFM(conducting probe atomic force microscopy), STM(scanning tunneling microscopy).

3 思考与展望

SAMs 隧穿过程的研究对于理解桥接电子转移的机制具有重要意义, 而这一过程的准确物理涵义实际上至今并没有得到真正解决。按照以往的传统观点, 自组装单层 SAMs 作为隧穿研究的理想“桥”, 需要满足两个条件: (1) 紧密、无针孔缺陷。电子传递只能通过烷链, 可保持受体和给体的距离 d 可控。和游离性探针(如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 相比, 共价结合的探针(如二茂铁)或金属-绝缘体-金属连接体结构被认为是更好的选择, 试图以此方式来避免探针进入 SAMs 的针孔或缺陷发生电子传递; (2) 离子绝缘性。隧穿过程的研究应避免离子或溶剂渗透进入 SAMs, 以保证 SAMs 的介电常数不变。然而, 研究者构建硫醇 SAMs 进行隧穿研究时却常常没有仔细地考虑以上两个关键问题。即使假定烷基硫醇单层无针孔和缺陷, 但仍存在大量的内源通道^[61], 电压驱动下尺寸小的离子也能够渗透进入 SAMs, 导致单层的介电常数增大; 环境因素(如温度、界面电场和溶剂)以及研究对象(如硫醇官能团类型、DNA 碱基序列和蛋白质构型构象)等对隧穿过程也有很大影响, 而与上述因素相关的电子传递机制至今仍未彻底清楚。因此, 对本文综述所表述的过去二十年中各种研究体系的实验条件和方法都可以先采用这两个标准来仔细审核和检验, 以确定是否真正符合传统意义上的隧穿条件, 避免电子传递的其它路径(如探针和金属基底接触发生“短路”、探针扩散进入硫醇 SAMs 内的通道), 使电化学信号真实反映电子隧穿过程。同时应采用多种技术同时对硫醇 SAMs 进行表征, 以期获得互洽的电化学信号以探讨同硫醇 SAMs 结构之间的构效关系规律, 真正揭示 SAMs 电子传递的机制^[57-60]。我们认为, 这一“经典”课题恰恰是长期以来悬而未决关键

基础问题的真正体现,需要我们进一步深入研究,追根溯源进而正本清源:究竟是 Tunneling 还是 Channeling^[61-68] SAMs 内“缺陷”(Extrinsic or Intrinsic Defect)以及重要外界环境因素的影响和真实作用究竟是什么?^[9,61] 纳米薄膜表面上的电子跨膜传输(Through Film)究竟是 through space 或 through bond (即究竟是异相电子交换 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 还是均相电子交换 s^{-1} 过程)? 现代物理与化学学科基础理论的不断发展和完善以及各种现代分析表征技术和量子化学计算方法的发展和应用,已经为我们提供了各种崭新的手段和不同的思维角度,将促使我们对许多经典的基础问题予以重新审视和思考^[69],这也正是我们所面临的全新挑战与机遇。

参考文献:

- [1] Yoon H J, Bowers C M, Baghbanzadeh M, Whitesides G M. *J Am Chem Soc*[J], 2014, **136**: 16.
- [2] Yuan L, Jiang L, Zhang B, Nijhuis C A. *Angew Chem Int Ed*[J], 2014, **53**: 3377.
- [3] de Groot M T, Evers T H, Merkx M, Koper M T M. *Langmuir*[J], 2007, **23**: 729.
- [4] Das M, Dunietz B D. *J Phys Chem C*[J], 2007, **111**: 1535.
- [5] Liu B, Bard A J, Mirkin M V, Creager S E. *J Am Chem Soc*[J], 2004, **126**: 1485.
- [6] Holmlin R E, Haag R, Chabinc M L, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2001, **123**: 5075.
- [7] Seo K, Lee H. *ACS Nano*[J], 2009, **3**: 2469.
- [8] Diao P, Jiang D L, Cui X L, Gu D P, Tong R T, Zhong B. *J Electroanal Chem*[J], 1999, **464**: 61.
- [9] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, Nuzzo R G, Whitesides G M. *Chem Rev*[J], 2005, **105**: 1103.
- [10] Gooding J J, Mearns F, Yang W R, Liu J Q. *Electroanalysis*[J], 2003, **15**: 81.
- [11] Schreiber F. *Prog Surf Sci*[J], 2000, **65**: 151.
- [12] Wang W Y, Lee T, Reed M A. *Proc IEEE*[J], 2005, **93**: 1815.
- [13] McCreery R L. *Chem Mater*[J], 2004, **16**: 4477.
- [14] James D K, Tour J M. *Chem Mater*[J], 2004, **16**: 4423.
- [15] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [16] Finklea H O, Avery S, Lynch M, Furtusch T. *Langmuir*[J], 1987, **3**: 409.
- [17] Kryszinski P, Moncelli M R, Tadini-Buoninsegni F. *Electrochim Acta*[J], 2000, **45**: 1885.
- [18] Drummond T G, Hill M G, Barton J K. *J Am Chem Soc*[J], 2004, **126**: 15010.
- [19] Hong H G, Park W. *Langmuir*[J], 2001, **17**: 2485.
- [20] Chahma M, Lee J S, Kraatz H B. *J Electroanal Chem*[J], 2004, **567**: 283.
- [21] Chi Q J, Zhang J D, Andersen J E T, Ulstrup J. *J Phys Chem B*[J], 2001, **105**: 4669.
- [22] Hong H G, Park W, Yu E. *J Electroanal Chem*[J], 1999, **476**: 177.
- [23] Trammell S A, Lebedev N. *J Electroanal Chem*[J], 2009, **632**: 127.
- [24] Ganesh V, Lakshminarayanan V. *Langmuir*[J], 2006, **22**: 1561.
- [25] Xing Y F, O'Shea S J, Li S F Y. *J Electroanal Chem*[J], 2003, **542**: 7.
- [26] Song S H, Clark R A, Bowden E F, Tarlov M J. *J Phys Chem*[J], 1993, **97**: 6564.
- [27] Creager S E, Wooster T T. *Anal Chem*[J], 1998, **70**: 4257.
- [28] Chidsey C E D. *Science*[J], 1991, **251**: 919.
- [29] Finklea H O, Hanshew D D. *J Am Chem Soc*[J], 1992, **114**: 3173.
- [30] Robinson D B, Chidsey C E D. *J Phys Chem B*[J], 2002, **106**: 10706.
- [31] Smalley J F, Finklea H O, Chidsey C E D, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2003, **125**: 2004.
- [32] Sek S, Misicka A, Bilewicz R. *J Phys Chem B*[J], 2000, **104**: 5399.
- [33] Cohen-Atiya M, Mandler D. *Phys Chem Chem Phys*[J], 2006, **8**: 4405.
- [34] Cohen-Atiya M, Nelson A, Mandler D. *J Electroanal Chem*[J], 2006, **593**: 227.
- [35] Yu H Z, Shao H B, Luo Y, Zhang H L, Liu Z F. *Langmuir*[J], 1997, **13**: 5774.
- [36] Yu H Z, Wang Y Q, Cheng J Z, Zhao J W, Cai S M, Inokuchi H, Fujishima A, Liu Z F. *Langmuir*[J], 1996, **12**: 2843.
- [37] Liang T T, Naitoh Y, Horikawa M, Ishida T, Mizutani W. *J Am Chem Soc*[J], 2006, **128**: 13720.
- [38] Holmlin R E, Ismagilov R F, Haag R, et al. *Angew Chem Int Ed*[J], 2001, **40**: 2316.

- [39] Kim B, Beebe J M, Jun Y, Zhu X Y, Frisbie C D. *J Am Chem Soc*[J], 2006, **128**:4970.
- [40] Fan F R F, Yang J P, Cai L T, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2002, **124**:5550.
- [41] Xu J, Li H L, Zhang Y. *J Phys Chem*[J], 1993, **97**:11497.
- [42] Wold D J, Frisbie C D. *J Am Chem Soc*[J], 2001, **123**:5549.
- [43] Song H, Lee C J, Kang Y K, Lee T. *Colloids Surf A*[J], 2006, **284**:583.
- [44] Becka A M, Miller C J. *J Phys Chem*[J], 1992, **96**:2657.
- [45] Smalley J F, Feldberg S W, Chidsey C E D, Linford M R, Newton M D, Liu Y P. *J Phys Chem*[J], 1995, **99**:13141.
- [46] Wold D J, Frisbie C D. *J Am Chem Soc*[J], 2000, **122**:2970.
- [47] Mukae F, Takemura H, Takehara K. *Bull Chem Soc Jpn*[J], 1996, **69**:2461.
- [48] Lussem B, Mueller-Meskamp T, Karthaus S, Homberger M, Simon U, Waser R. *J Phys Chem C*[J], 2007, **111**:6392.
- [49] York R L, Nguyen P T, Slowinski K. *J Am Chem Soc*[J], 2003, **125**:5948.
- [50] Weber K, Hockett L, Creager S. *J Phys Chem B*[J], 1997, **101**:8286.
- [51] EI Kasmi A, Wallace J M, Bowden E F, Binet S M, Linderman R J. *J Am Chem Soc*[J], 1998, **120**:225.
- [52] Yamamoto H, Waldeck D H. *J Phys Chem B*[J], 2002, **106**:7469.
- [53] Finklea H O, Liu L, Ravenscroft M S, Punturi S. *J Phys Chem*[J], 1996, **100**:18852.
- [54] Park W, Hong H G. *Bull Korean Chem Soc*[J], 2006, **27**:381.
- [55] Felgenhauer T, Rong H T, Buck M. *J Electroanal Chem*[J], 2003, **550**:309.
- [56] Miller C, Cuendet P, Gratzel M. *J Phys Chem*[J], 1991, **95**:877.
- [57] Luis Olloqui-Sariego J, Moreno-Beltrán B, Díaz-Quintana A, et al. *Andreu R J Phys Chem Lett*[J], 2014, **5**:910.
- [58] Foti G, Sánchez-Portal D, Arnau A, Frederiksen T. *J Phys Chem C*[J], 2013, **117**:14272.
- [59] Alvarez-Paggi D, Meister W, Kuhlmann U, et al. *J Phys Chem B*[J], 2013, **117**:6061.
- [60] Winkler J R, Gray H B. *J Am Chem Soc*[J], 2014, **136**:2930.
- [61] Dai J Y, Li Z G, Jin J, Shi Y Q, Cheng J J, Kong J, Bi S P. *Biosen Bioelectron*[J], 2009, **24**:1074.
- [62] Dai J Y, Jing J, Zhang H Q, Bi S P. *Physics Procedia*[J], 2012, **32**:198.
- [63] Li Z G, Niu T X, Zhang Z J, Chen R, Feng G Y, Bi S P. *Analyst*[J], 2011, **136**:2090.
- [64] Swaddle T W. *Chem Rev*[J], 2005, **105**:2573.
- [65] Horike S, Umeyama D, Kitagawa S. *Accounts Chem Res*[J], 2013, **46**:2376.
- [66] Matile S, Fyles T. *Accounts Chem Res*[J], 2013, **46**:2741.
- [67] Alkis S, Cao C, Cheng H P, Krause J L. *J Phys Chem C*[J], 2009, **113**:6360.
- [68] CAO Ze-xian(曹则贤). *Physics*[J], 2011, **40**:406.
- [69] ZHU Xiao-qing(朱晓晴), YANG Jin-dong(杨金东). *Chem J Chinese U*[J], 2013, **34**:2247.

Research Progress of Measuring Methods for Electrochemical Parameters in the Electron Tunneling Process through Alkanethiol Self-assembled Monolayers on Metal Substrate

LI Zhi-guo^{1,2}, DAI Jian-yuan^{1,3}, ZHANG Jing¹, SHI Yan-qing¹, BI Shu-ping^{*1}

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093;*

2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Physical Chemistry, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048;*

3. *School of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Abstract: In this paper, the research progress of measuring methods for electrochemical parameters(k, α, β) in the electron tunneling process through alkanethiol self-assembled monolayers on metal substrate is reviewed. Some valuable discussions on the future development in this field are also presented.

Keywords: Alkanethiol; Self-assembled monolayers; Electron tunneling; Electrochemical parameters(k, α, β); Review