

分子和金表面相互作用的第一性原理研究^{*}

李红海 李英德 王传奎[†]

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

(2001年9月15日收到, 2001年11月25日收到修改稿)

硫氢官能团可以很强烈地吸附于金表面上, 从而可作为连接体用于纳米电子学中的分子器件。从第一性原理出发利用密度泛函理论研究了4 *A'*-二巯基联苯分子和金表面的相互作用, 并利用了前线轨道理论和微扰理论定量地确定了该相互作用能常数。计算结果表明, 当含有硫氢官能团的有机分子化学吸附于金表面时, 硫原子将与金原子形成以共价键为主的混和键。此时一些分子轨道扩展于金原子和有机分子中, 这些轨道为分子结中电子的输运提供了通道, 从而可使分子线的电导呈现出欧姆特性。而其他分子轨道具有局域性, 此时电子的输运只能通过隧道效应来实现。

关键词: 化学吸附, 分子线, 分子电子学

PACC: 3450D, 3120A

化特性来实现电流的增益。

在另一方面, 理论工作者发展了各种方法来理解分子器件的工作原理^[6-8], 寻找分子结构和分子电学性质的关系。人们认识到分子器件的伏-安特性主要由两个因素决定。一是分子本身的电子结构, 二是分子与金属表面的相互作用。在目前计算分子伏-安特性的理论方法中, 分子的电子结构由从头计算法给出, 而分子与金属表面的相互作用能常数由半经验方法给出, 从而理论结果无法在定量上和实验结果一致。因此, 准确地描述分子与金属的相互作用显得尤为重要。

分子在固体表面上的吸附情况是一个令人关注的研究领域^[9-11]。一般而言, 分子在金属表面上的吸附分为两类, 即物理吸附和化学吸附。对于物理吸附, 分子通过弱的范德瓦尔斯力束缚于金属表面。而对于化学吸附, 分子与金属形成强的化学键。用作分子器件的分子往往是化学吸附于金属表面上, 这样有利于电子的输运。分子与金属的相互作用不仅决定了分子的位置, 而且决定了分子的取向, 并且对分子的构型亦有影响。本文从第一性原理出发, 研究了分子与金属的相互作用, 并利用前线轨道理论计算了二者相互作用能常数, 从而对分子与金属形成的化学键有一个定量的理解。

* 山东省自然科学基金(批准号: Y2000A03)和山东省优秀中青年科学家奖励基金(批准号: 1998)资助的课题。

[†] 通讯联系人。

2. 理论模型和计算方法

几何结构的优化和电子结构的计算在 GAUSSIAN98 程序包上运行. 计算方法采用杂化的密度泛函理论(B3LYP)^[12] 选 LanL2DZ 作为基矢.

在本工作中, 选三个金原子组成原子团来模拟金(111)面. 三个金原子组成等边三角形, 金—金之间的键长固定为固体金的晶格常数 0.288nm. 尽管所选的金原子团非常小, 但考虑到分子与金成键的局域性, 根据文献[13, 14] 和我们的经验, 该金原子团可以正确地展现出分子与金形成的化学键的类型以及给出化学键的强弱. $4\text{\AA}'$ -二巯基联苯分子的末端含有硫氢官能团, 当分子与金接触时, 氢原子离解, 而硫原子与金原子形成了化学键^[15], 硫原子的平衡位置位于三角形中心的上方^[16, 17](见图 1). 在计算处于金表面上分子的电子结构时, 我们采用了下面几个步骤. 我们首先优化自由分子的几何结构. 然后, 确定分子在金表面上的平衡位置. 其次固定该

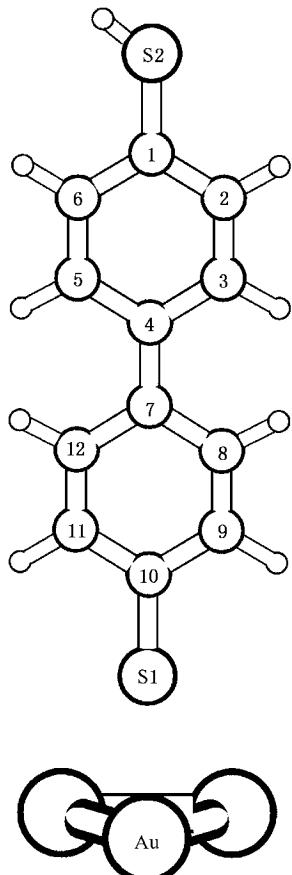


图 1 $4\text{\AA}'$ -二巯基联苯分子和金原
子团组成的扩展分子

位置重新优化由分子和三个金原子组成的扩展分子的几何结构. 在此过程中金原子团的结构被固定住. 最后, 我们分析了自由分子和扩展分子的分子轨道.

我们所选的金原子团是用来模拟金表面的, 因此在优化过程中将它的空间位置固定住是合理的. 在优化扩展分子的几何结构时, 不可能将分子 $\text{S-C}_{12}\text{H}_8\text{-SH}$ 的所有自由度都放开. 原因是我们所选的金原子团很小, 边界效应可能会引起能量的最小值, 此最小值是反映了金原子团的性质而不是金表面的. 为此为了研究表面的性质, 我们必须限制分子在原子团上的位置.

3. 结果和讨论

自由分子 $\text{HS-C}_{12}\text{H}_8\text{-SH}$ 的优化结构表明, $\text{S}-\text{C}$ 键长为 0.173nm, C_1-C_2 , C_1-C_6 键长为 0.145nm, 而 C_2-C_3 键长为 0.138nm, 两个苯环相连 $\text{C}-\text{C}$ 键长为 0.143nm. 其他对应的 $\text{C}-\text{C}$ 键长和上面提到的相等, 两个苯环在一个平面上. 当分子吸附到金(111)面时, 从实验的角度已知硫原子位于金原子组成的三角形的中心线上^[17], 理论计算也证实了这一点^[16]. 按照上面的计算步骤, 我们首先需要确定硫原子和金表面的优化距离. 扩展分子的基态总能量随距离的变化曲线由图 2 给出. 由图 2 可见, 硫原子和金表面的优化距离为 0.25nm. 给定硫原子在金表面上的位置, 我们重新优化了分子的结构. 计算结果显示, C_1-C_2 和 C_1-C_6 键长变为 0.141nm, 而 C_2-C_3 键长变为 0.139nm. 两个苯环相连的 $\text{C}-\text{C}$ 键长变为 0.147nm. 靠近金表面的 $\text{S}-\text{C}$ 键长变为 0.180nm. 和自由分子相比, $\text{S}-\text{C}$ 键长变化最大, 可见分子吸附到金上后对 $\text{S}-\text{C}$ 键长的影响是很大的.

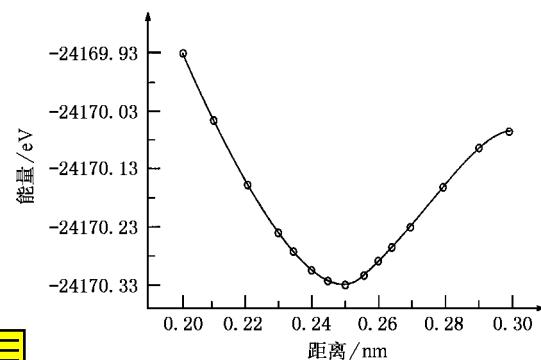


图 2 对于不同的硫原子与金表面的距离, 扩展分子的基态总能量

图3给出了分子 S-C₁₂H₈-SH、扩展分子和金原子团的分子轨道对应的能级图。在这里，仅仅列出了最高的占据分子轨道(HOMO)和最低的未占据分子轨道(LUMO)附近的能级，为清楚起见，长的横线代表了占据轨道，而短的横线代表了未占据轨道。为了理解化学键的形成，我们以最简单的方式分析了金-硫-苯体系的分子轨道的性质，即将金原子、硫原子及苯环的原子轨道系数的模方分别加在一起，然后计算其占总分子轨道的百分数，分析结果见表1。由表可见，从HOMO到HOMO-9，除了HOMO-1和HOMO-2外，其他的分子轨道具有相当强的扩展性，表现为硫原子(靠近金原子团的)、金原子和苯环的强的杂化特性。这些轨道对硫原子和金的成键具有较大的贡献。同时对电子在金表面和分子间的输运具有重要的作用，也就是说，当电子在这些轨道上输运时，可以预料分子电导的欧姆特性。HOMO-1和HOMO-2则很强地局域于π体系和另一硫氢官能团中，这些轨道对硫原子和金原子的成键贡献很小，同时对分子电流的贡献亦很小，因为此时电子只能依靠隧道效应来输运。在接下来的HOMO-10和HOMO-11中，轨道亦展现为很强的局域性，即完全局域于π体系中，它们对分子电流的贡献亦很小。

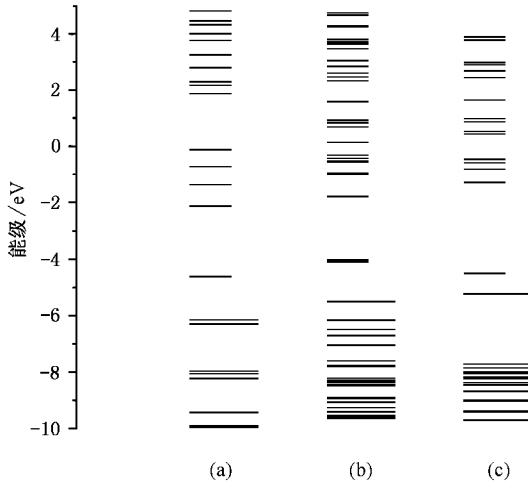


图3 由从头计算给出的能级结构 (a)分子 (b)扩展分子,(c)金原子团

为了更清楚地理解成键态，我们给出了HOMO-4的电荷密度的分布图(见图4)。由图可见，该分子轨道对硫原子和金原子形成的共价键的贡献。

基于量子化学前线轨道理论，分子和金属表面的共价结合可以用Dewar, Chatt, Duncanson模型(DCD模型)来描述^[18,19]。众所周知，当分子靠近金

属表面时，两者间的相互作用可分为两部分，一为占据轨道间的相互作用，此为泡里排斥相互作用，对分子和金原子的共价键没有贡献。另一为占据轨道和未占据轨道之间的相互作用，此时电子在这些轨道中重新分配，很显然，这种电子的交换对分子和金原子间的共价键的形成起决定性作用。具体说来，分子和金属的共价键的形成来自金属的占据轨道向分子的未占据轨道贡献电子和分子的占据轨道向金属的未占据轨道反贡献电子。在DCD模型中，对共价键的形成起主要作用的轨道是前线轨道，即在HOMO和LUMO附近的轨道。在Mujica等^[6]提出的利用弹性散射格林函数方法计算分子结的电导时，用到了金属态和分子的分子轨道的相互作用能常数。他们采用了Anderson-Newns化学吸附理论^[20]把该相互作用能常数和谱密度联系起来，而在计算分子结的电导时，把该相互作用能常数当作参数来处理。现在我们来定量地确定该相互作用能常数。

表1 扩展分子中各部分占总分子轨道的百分数

轨道	3Au	S ₁	S ₂	分子	类型
LUMO + 6	3.18	4.40	9.28	83.15	π
LUMO + 5	3.08	4.26	5.44	87.22	π
LUMO + 4	33.81	8.43	26.54	31.22	π
LUMO + 3	74.38	12.80	1.04	11.79	π
LUMO + 2	84.31	6.75	0.00	8.94	σ
LUMO + 1	83.26	7.45	0.00	9.29	σ
LUMO	74.71	1.79	9.85	13.65	π
HOMO	37.78	6.89	11.57	43.76	π
HOMO-1	0.01	0.00	66.44	33.55	σ
HOMO-2	0.01	0.01	64.26	35.72	σ
HOMO-3	18.69	18.76	28.28	34.27	π
HOMO-4	21.85	24.68	7.00	46.46	π
HOMO-5	35.39	42.21	0.02	22.38	σ
HOMO-6	33.83	42.48	0.01	23.68	σ
HOMO-7	66.90	15.96	0.00	17.13	σ
HOMO-8	66.60	16.14	0.01	17.25	σ
HOMO-9	24.56	17.70	7.49	50.24	π
HOMO-10	0.01	0.01	0.00	99.98	π
HOMO-11	0.01	0.00	0.00	99.99	π

图3展现了由第一性原理计算的金表面、自由分子以及扩展分子的能级，根据DCD模型，对硫原子和金原子成键起决定作用的前线轨道为金原子团的HOMO和LUMO与分子的LUMO和HOMO，HO-

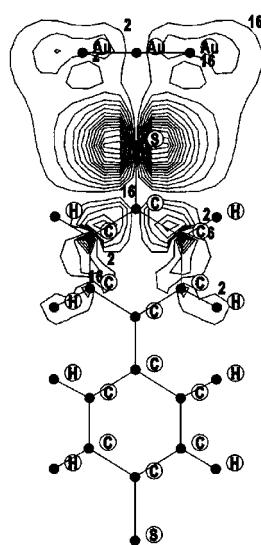


图 4 分子轨道的电荷密度分布

MO-1 和 HOMO-2. 金原子团的 HOMO 贡献电子给分子的 LUMO ,而分子的 HOMO 或 HOMO-1 或 HOMO-2 反贡献电子给金原子团的 LUMO ,从而这些轨道发生相互作用. 根据微扰理论 ,由于金原子团的 HOMO 能级和分子的 LUMO 能级靠的较近 ,因此二者的相互作用对金和分子的相互作用能常数起主要的贡献. 下面利用二级微扰近似方法计算金原子团的 HOMO 和分子的 LUMO 的相互作用能常数.

现在我们考虑金原子团的 HOMO ($E_{01} = -5.254\text{eV}$) 和分子 ($\text{S-C}_{12}\text{H}_8\text{-SH}$) 的 LUMO ($E_{02} = -4.624\text{eV}$) ,其相互作用情况见图 5. 该两能级相互作用后分裂为两个能级. 分裂能级的确定同时从两方面考虑. 一个是保证分裂能级对应的分子轨道具有和自由分子 LUMO 相同的对称性 ,即具有 π 性. 另一方面是让分子 ($\text{S-C}_{12}\text{H}_8\text{-SH}$) 从很远处靠近金表面 ,直至达到平衡距离 0.25nm . 在此过程中追踪上面分裂能级的变化情况 ,从而确定基态时两分裂能级 $E_1 = -5.524\text{eV}$ 和 $E_2 = -4.107\text{eV}$. 其相互作用能常数为

$$V_{\text{HL}} = \{[(E_1 - E_2) - (E_{01} - E_{02})] \times (E_{01} - E_{02})^2\}^{1/2} \\ = 0.498\text{eV}.$$

为了说明上面数值计算的合理性 ,我们计算了金原子团和分子 $\text{S-C}_{12}\text{H}_8\text{-SH}$ 的离解能. 金原子团、分子以及分子化学吸附于金原子团的基态能分别为 -11054.32eV , -13115.23eV , -24170.33eV ,其离解能则为 0.78eV ,从而也说明了上面计算的相互作用能常数的合理性.

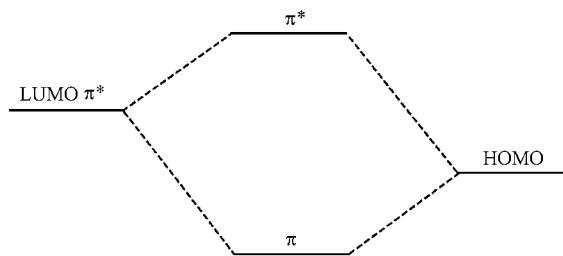


图 5 金原子团的 HOMO 和分子的 LUMO 的相互作用示意图

为了说明上述结果的合理性 ,我们选择了更大的金原子团来模拟金(111)表面. 首先选择的金原子团由 7 个金原子组成 ,其中 6 个金原子组成正六边形 ,1 个 Au 处在中心上. 我们对分子与表面的相互作用重新进行了研究 ,计算的相互作用能常数和 3 个金原子的情况相差约 10% . 我们进一步扩大 Au 原子团尺寸 即在 7 个金原子的基础上 增加了组成第 2 层的 3 个 Au. 此 3 个 Au 分别位于第 1 层金原子组成的三角形的中心. 计算得到的相互作用能常数和 7 个 Au 的情况很接近. 对应于大的金原子团计算所得到的分子轨道及键合特征和 3 个金原子团的情况是一致的. 需要说明的是 ,由于受计算机能力的限制 ,我们没能选择更大的金原子团.

在分析扩展分子的电荷分布时 ,我们发现金原子团的电荷流向硫原子和苯环 ,这表明硫原子和金原子的键除了共价键外 ,还有离子键的成分. 由于金原子团非常小 ,因此金原子团的电荷分布和半无限大的金表面的电荷分布是不相同的 ,如镜像电荷的存在. 这表明目前的模型不能很好地描述离子键的情况. 从而也说明了上面计算的离解能不是非常准确. 另外 本文仅考虑了单分子与表面的相互作用 ,表面上其他分子将对该作用产生影响. 所有这些都是将来需要进一步做的工作.

我们利用量子化学的方法研究了分子线的电子结构以及分子和金表面的成键情况. 计算结果表明了分子轨道从金原子团到 π 体系的扩展. 这些分子轨道为电荷在分子线的迁移提供了通道 ,从而使分子线的电导展现出欧姆特性. 当分子线很长时 ,分子轨道的扩展性可能受到影响 ,从而电子在一些部分将采用遂穿机制迁移 ,此时分子线的电导将不显示欧姆特性. 我们还利用量化结果计算了分子和金原子团的轨道相互作用能常数 ,可为计算分子线的伏-安特性提供所需的参数.

感谢与瑞典皇家工学院罗毅博士和歌德堡大学付英博士的建设性的讨论。

- [1] Allara D L , Dunbar T D , Weiss P S , Bumm L A , Cygan M T , Tour J M , Reinerth W A , Yao Y , Kozaki M and Jones L 1998 *Molecular Electronics : Science and Technology* edited by Aviram A and Ratner M A , Annals of The New York Academy of Science **852** (New York Academy of Science , New York) 349
- [2] Bumm L A , Arnold J J , Cygan M T , Dunbar T D , Burgin T P , Jones L , Allara D L , Tour J M and Weiss P S 1996 *Science* **271** 1705
- [3] Reed M A , Zhou C , Muller C J , Burgin T P and Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [4] Chen J , Reed M A , Rawlett A M and Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
Chen J , Wang W , Reed M A , Rawlett A M , Price D W and Tour J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
- [5] Reed M A and Tour J M 2000 *Sci. Am.* **6** 45
- [6] Mujica V , Kemp M and Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6849 6856
- [7] Tian W , Datta S , Hong S , Reifenberger R , Henderson J I and Kubiak C P 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2874
- [8] Ventra M D , Pantelides S T and Lang N D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 979
- [9] Zhao X Y , Gai Z and Yang W S 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 94 [in Chinese] 赵学应、盖 靖、杨威生 1999 物理学报 **48** 94]
- [10] Yan H , Zhao X Y , Zhao R G and Yang W S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1964 [in Chinese] 晏 浩、赵学应、赵汝光、杨威生 2001 物理学报 **50** 1964]
- [11] Zhuang Y , Wu Y , Zhang J , Zhang H , Li B , Li H , He P and Bao S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1185 [in Chinese] 庄友谊、吴 悅、张建华、张寒洁、李 波、李海洋、何丕模、鲍世宁 2001 物理学报 **50** 1185]
- [12] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1372
Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [13] Yaliraki S N , Roitberg A E , Gonzalez C , Mujica V and Rater M A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6997
- [14] Hall L E , Reimers J R , Hush N S and Silverbrook K 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1510
- [15] Laibinis P E , Whitesides G M , Allara D L , Tao Y T , Parikh A N and Nuzzo R G 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 7152
- [16] Sellers H , Ulman A , Shnidman Y and Eilers J E 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9389
- [17] Fenter P , Eberhardt A and Eisenberger P 1994 *Science* **266** 1216
- [18] Dewar M 1951 *Bull. Soc. Chim. France* **18** C79
- [19] Chatt J and Duncanson L 1953 *J. Chem. Soc.* 2939
- [20] Newns D M 1969 *Phys. Rev.* **178** 1123

First-principles study of the interaction between molecules and a gold surface^{*}

Li Hong-Hai Li Ying-De Wang Chuan-Kui

(Department of Physics , Shandong Normal University , Jinan 250014 , China)

(Received 15 September 2001 ; revised manuscript received 25 November 2001)

Abstract

The thiol group can be attached to gold surfaces strongly and thus can be used as a bridge for molecular wires in nanoelectronics. By using density functional theory , we have investigated the interaction between a thiol-phenyl molecule(4-4'-dimercapto-dibenzene) and a gold surface with *ab initio* method. The frontier orbit theory and the perturbation theory are employed to determine constant of the interaction energy quantitatively , which is a parameter in describing the current-voltage properties of molecular wires by the elastic scattering Green function method. The numerical results show that the bonding between the sulfur atom and the gold atoms corresponds mainly to the covalent bond. Some molecular orbits are extended over molecule and gold cluster that certainly give channels for the charge transport , other molecular orbits are localized and the charge transport can take place by tunnel mechanism.

Keywords : chemisorption , molecular wire ,molecular electronics

PACC :3450D , 3120A

^{*} Project supported by Shandong Science Foundation (Grant No. Y2000A03) and the Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation ,China(Grant No. 1998).