

不同覆盖度下丙硫醇在 Au(111) 面吸附的理论研究*

冉润欣 范晓丽[†] 杨永良 方小亮

(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2013 年 7 月 27 日收到; 2013 年 8 月 28 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了丙硫醇 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$) 在 Au(111) 面五种覆盖度 (1/16, 2/16, 3/16, 4/16, 1/3) 下的未解离和解离吸附的结构、能量和吸附性质. 发现丙硫醇的倾斜角和吸附能均受覆盖度影响, 计算结果显示丙硫醇的倾斜角随着覆盖度的增大减小了 6° — 10° , 吸附能随覆盖度的增大减小了 0.21 eV. 特别针对饱和覆盖度, 研究了三种可能的表面结构: $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$, $2\sqrt{3} \times 3$ 和 (3×3) . 发现 S—H 键未解离时三种表面结构的吸附构型和吸附能基本一致; S—H 键解离后, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $2\sqrt{3} \times 3$ 结构的吸附能比以 (3×3) 结构的吸附能约高 0.05—0.07 eV, 说明 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 在 Au(111) 面吸附时, 倾向于形成 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $2\sqrt{3} \times 3$ 结构. 此外, 采用 DFT-D2 方法对饱和覆盖度下 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 面的吸附进行了范德华修正, 结果显示分子间相互作用使吸附物和 Au 表面的距离减小, 该相互作用对吸附能的修正值为 0.53 eV, 修正后结果与实验结果接近.

关键词: 第一性原理, 覆盖度, 表面结构, 范德华力

PACS: 31.15.E-, 05.65.+b, 71.15.Mb, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.62.223101

1 引言

自组装单分子层膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 是有机分子在固体表面自发形成的有机分子薄层. SAMs 作为一种表面涂层在纳米技术领域有很广泛的应用价值, 例如腐蚀防护、生物化学传感器、分子电子学、分子识别、表面化学、光学及电子化学等^[1-5]. 近几年, 关于硫化物在 Au 表面上形成自组装单层膜的报道越来越多, 它们包括烷基硫醇、二烷基硫醚、二烷基二硫醚、噻酚、巯基吡啶、巯基苯胺、硫酚等^[6]. 其中硫醇在 Au 表面的自组装单层膜是最有代表性, 同时也是被研究得最多的体系. Au 表面的稳定性、S—Au 键的结合强度、反应条件的易控制性、膜的高度有序性等特点使目前 SAMs 研究工作的 70% 集中在此类体系上^[7].

扫描隧道显微镜 (STM)、小角掠射 X 射线衍射 (GIXRD)、低能电子衍射 (LEED)、原子束散射等实验手段分析表明, 烷基硫醇 SAMs 从气相的形

成是一个包含许多阶段的复杂过程^[8,9]. 研究发现烷基硫醇类 SAMs 的形成初期, 硫醇分子物理吸附在金属表面, 倾斜角较大, 随着 SAMs 的形成, S—H 键断裂, 解离后的硫醇基团化学吸附在金属衬底上, 当吸附的硫醇基团越来越多而达到饱和时, 平铺的分子通过侧压诱导重新排列成直立的高度有序的密堆积结构^[10-12]. 因此, 研究硫醇分子在不同覆盖度下的空间构型和吸附能对理解与设计自组装膜过程具有重要意义.

目前关于无机分子在金属表面吸附的理论研究已经很多, 如 CO ^[13], O_2 ^[14], Ar ^[15], H_2 ^[16] 在 Cu, Al, Ti 等金属表面的吸附, 其中与覆盖度有关的文献^[13] 采用 CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 程序研究了不同覆盖度下 CO 分子在 Cu(100) 面的吸附, 结果显示随着覆盖度的增加, 吸附能逐渐降低. 然而, 关于有机分子在 Au(111) 表面吸附的理论研究有 Yourdshahyan 等^[17] 采用密度泛函理论 (DFT) 方法研究了倾斜角固定在 0° 的不同碳链长度硫醇基团 ($n = 1, 2, 3, 7$) 在 Au(111) 表面不同覆盖度下的吸附 (覆盖度 = 1/12, 3/12, 1/3),

* 国家自然科学基金 (批准号: 20903075, 21273172) 和高等学校学科创新引智计划 (111) (批准号: B08040) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: smile_fan2002@hotmail.com

结果显示硫醇基团在 Au(111) 表面的稳定吸附位不随覆盖度和碳链长度的变化而变化. 我们之前的研究表明^[18], CH_3SH 分子和 CH_3S 基团在 Au(111) 表面不同覆盖度下的稳定吸附位不受覆盖度的影响, 倾斜角随着覆盖度的增大几乎没有改变, 但是吸附能随着覆盖度的增大而减小, $\text{S}-\text{Au}$ 键的距离随着覆盖度的增大而增大. 然而, 文献 [19, 20] 采用 DFT 方法研究了 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面覆盖度为 1/12 时和 1/3 时的吸附, 对应的吸附能分别为 0.47 eV 和 0.11 eV, 以及 1.83 eV 和 1.35 eV.

根据电子衍射和 STM 技术的研究, 烷基硫醇在 Au(111) 表面饱和覆盖度时表现为周期性的六方晶系分布, 形成一个 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的外延叠层结构^[21]. Touzov 和 Gorman^[22] 通过 STM 研究发现这种晶格结构在热处理条件下会发生变化, 转变成 $(2\sqrt{3} \times 3)$ 或 $c(4 \times 2)$ 超晶格结构. 李波等^[23] 通过理论计算研究了不同覆盖度的乙烯在 Ni(110) 表面吸附的位置及所成的相. 鉴于以上的研究现状, 本文以 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子为对象, 依次研究了覆盖度为 1/16, 2/16, 3/16, 4/16 和 1/3 时, 未解离的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和解离的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面吸附的结构和能量. 重点针对饱和覆盖度, 研究 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团不同排列方式形成的 (3×3) , $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 3)$ 表面结构的吸附构型和相对稳定性.

传统的 DFT 计算方法没有考虑范德华力弱相互作用, 但是高覆盖度下分子间范德华力在自组装膜的形成初期的吸附过程中起到重要的作用^[24]. 因此, 在高覆盖度下对 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}/\text{Au}(111)$ 吸附体系进行范德华力修正是必要的. 最近几年来, 对传统

的 DFT 进行范德华力校正的方法主要有两种, 一种是 Grimme 研究组的半经验的 DFT-D^[25-27] 方法, 此方法简单易用, 且可以直接评估弱相互作用能, 其中 DFT-D2^[26] 方法是目前普遍采用的方法; 另一种是从头计算的 vdW-DF^[28] 方法, 由于它计算需求巨大, 所以很少用在结构优化中. 本文选用 DFT-D2 方法计算高覆盖度下 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面吸附形成的三种表面结构, 研究范德华力对自组装膜结构和能量的修正.

2 计算方法

本文所有的计算均采用基于 DFT^[29,30] 的从头算量子力学程序包 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[31-34] 进行. 计算时采用周期性边界条件, 并采用平面缀加波 (PAW) 赝势^[35,36] 描述离子实与价电子之间的相互作用, 电子交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof^[37] 方法. 在倒易的 K 空间中, 电子波函数通过平面波基组扩展, 经过优化测试, 平面波截断能取 400 eV.

本文采用平板模型来模拟 Au(111) 表面, 平板厚度为 4 个原子层, Z 方向真空区厚度为 1.5 nm. 这里我们选取 (4×4) 的超单胞来构建覆盖度分别为 1/16, 2/16, 3/16 和 4/16 四种结构. 对于覆盖度为 1/3 的吸附, 我们分别选取了 (3×3) , $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 3)$ 三种单胞进行模拟计算, 如图 1 所示. 在所有的计算中, K 网格大小设为 $3 \times 3 \times 1$, 这样可以保证体系能量和结构的收敛. 结构优化过程中的收敛条件为原子所受的最大作用力小于 $0.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$.

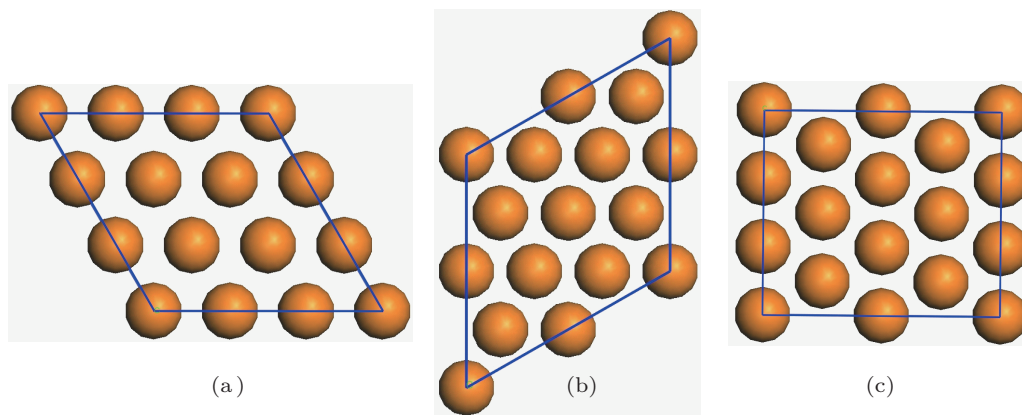


图 1 覆盖度为 1/3 时选取的三种单胞 (a) (3×3) ; (b) $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$; (c) $(2\sqrt{3} \times 3)$

DFT-D2^[26] 方法中, 体系中的所有原子对之间的范德华力作用通过一个简易的双向力场 E_{disp} 来描述. 在周期性系统中, E_{disp} 定义如下:

$$E_{\text{disp}} = -\frac{s_6}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} \sum_{\mathbf{L}}' \frac{C_6^{ij}}{|\mathbf{r}^{i,0} - \mathbf{r}^{j,L}|^6} f(|\mathbf{r}^{i,0} - \mathbf{r}^{j,L}|),$$

其中 s_6 是全局比例因子, 取值与所选用的交换关联函数有关, 本文计算中所用的交换关联函数为 PBE 型函数, s_6 对应的取值 0.75; N_{at} 是体系中总的原子个数; $\mathbf{L} = (l_1, l_2, l_3)$, 代表单胞在空间的平移向量, 且当 $\mathbf{L} = 0$ 时, $i \neq j$; $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$ 为原子对 (i 和 j) 的弥散系数; $\mathbf{r}^{i,L}$ 是单胞沿晶格向量平移 $\mathbf{L}$ 后, i 原子的位置向量; $f(r^{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(r^{ij}/R_0^{ij}-1)}}$ 为阻尼函数, 它的作用是用来缩放力场, 其中 $R_0^{ij} = R_0^i + R_0^j$ 为原子对 (i 和 j) 的范德华半径.

3 结果与讨论

硫醇分子在 Au(111) 表面的吸附结构可以用四个参数来描述, 如图 2 所示. 它们分别为: S 原子在表面的吸附位置; S 原子和表面原子之间的距离; 分子在表面的倾斜角 θ , 即分子轴和表面法线之间的夹角; 分子在表面的倾斜方向 φ , 即分子轴在表面的投影方向和 x 轴之间的夹角, 其中 x 轴沿着 Au(111) 表面最近邻原子的方向.

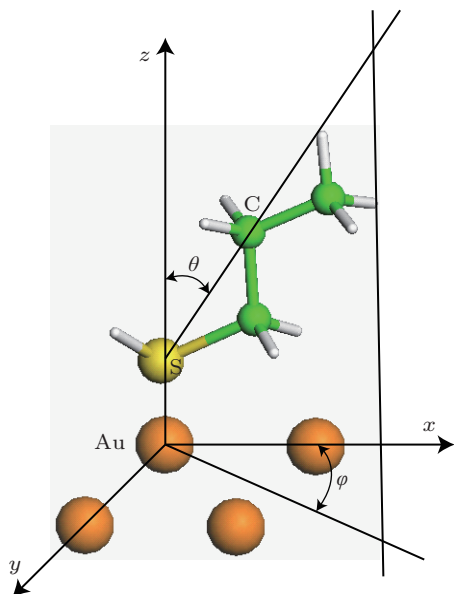


图 2 描述 Au(111) 表面 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子构型的两个角度 θ , 分子轴向与表面法线的夹角即倾斜角; φ , 分子轴向在 xy 平面投影与 x 轴的夹角即倾斜方向

本文将 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团分别置于

Au(111) 表面 4 种对称的吸附位置: top 位; fcc 空穴位; hcp 空穴位; bridge 桥位 (简称 bri). 对于每一个可能的吸附位置, 考虑了分子倾斜角度为 0° , 45° 和 90° 的三种吸附结构. 除了以上 4 种对称位置以外, Au(111) 表面还有一些可能的吸附位置, 比如: bri-hcp, bri-fcc 分别为 bri 偏向 hcp 或 fcc 的位置, 而 top-bri 位则是 top 位偏向 bri 的位置.

文献 [38, 39] 的计算结果一致显示, 硫醇分子在 Au(111) 面吸附时倾斜方向对吸附结果的影响不明显, 我们之前的计算也发现^[18,40], 硫醇分子在 Au(111) 面吸附时, 吸附能对倾斜方向的变化不敏感. 因此, 本文将 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子的初始倾斜方向定为 0° , 后面将会进一步验证倾斜方向对吸附结果的影响.

3.1 覆盖度为 1/16 时, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}/\text{Au}(111)$ 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}/\text{Au}(111)$ 的最稳定吸附构型计算

将 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团分别置于 Au(111) 表面 4 个可能的吸附位置上, 构建倾斜方向为 0° , 倾斜角度分别为 0° , 45° 和 90° 的吸附构型. 对于所有可能的 12 种吸附构型, 通过总能量最小化优化 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面吸附的构型, 计算结果分别列于表 1 和表 2. 其中, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面的吸附能根据如下的公式计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Au}(111)} + E_{\text{C}_3} - E_{\text{C}_3/\text{Au}(111)}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{Au}(111)}$ 和 E_{C_3} 分别表示吸附前 Au(111) 基底和单个 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子或 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团的能量, 而 $E_{\text{C}_3/\text{Au}(111)}$ 则表示吸附后体系的总能量. 根据 (1) 式的定义, 正的 E_{ads} 值表示放热吸附, 负的 E_{ads} 值表示吸热吸附.

表 1 的计算结果显示, 在 0° , 45° 和 90° 三种初始倾斜角度下, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面的最稳定吸附位均为 top 位, 优化结构的倾斜角为 29.7° — 72.9° , S 原子与表面被吸附 Au 原子之间距离在 0.263—0.273 nm 之间, 吸附能为 0.24—0.29 eV. $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面的次稳定吸附位为 top-bri 和 top-hcp, S—Au 键长为 0.272—0.326 nm, 吸附能仅为 0.07—0.14 eV, 该类吸附应该属于物理吸附. $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面未解

离吸附的最大吸附能为 0.29 eV, 该构型中, S 原子位于表面 top 位, S—Au 键键长为 0.265 nm, 分子倾斜角为 43.7°. 图 3(a) 为丙硫醇分子在 Au(111) 吸附时的最稳定吸附构型, 命名为 MCS-a, 该吸附应属于弱化学吸附.

表 1 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 在 Au(111) 表面吸附的结构参数和吸附能量计算结果

$\theta_i/(\circ)^a$	初始构型 ^b	$\theta_o/(\circ)^a$	优化构型 ^b	$d_{\text{S—Au}}/\text{nm}^c$	$E_{\text{non.diss}}/\text{eV}$
0	top	16.2	top	0.268	0.19
	bri	2.9	top-bri	0.280	0.07
	hcp	29.7	top	0.266	0.24
	fcc	12.9	top-hcp	0.272	0.12
45	top	43.7	top	0.265	0.29
	bri	52.1	top	0.266	0.28
	hcp	43.2	top	0.264	0.28
	fcc	52.3	top	0.266	0.28
90	top	72.9	top	0.263	0.25
	bri	61.8	top-bri	0.326	0.14
	hcp	51.7	top	0.266	0.28
	fcc	62.2	top	0.273	0.24

^a 初始构型和优化后的构型中吸附分子的倾斜角; ^b 初始构型和优化后的构型中吸附分子的吸附位置; ^c S 原子与 Au(111) 表面最近邻 Au 原子之间的距离

以往关于甲硫醇^[18,41]、丙硫醇^[19]在 Au(111) 面吸附的理论和实验研究结果也表明, 未解离吸附时的稳定吸附位为 top 位, 与本文的计算结果一致. 其中, 甲硫醇分子在 top 位的吸附能量为 0.34—0.38 eV, S 原子与表面被吸附 Au 原子之间的距离为 0.265 nm; 丙硫醇在 top 位的吸附能为 0.47 eV, S—Au 键键长为 0.260 nm.

表 2 中 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在不同倾斜角下的计算结果显示, $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面倾向于吸附在 bri-fcc 位, 倾斜角为 39.9°—48.8°, S—Au 键键长为 0.245—0.246 nm, 吸附能为 2.05—2.07 eV. S 原子位于 hcp 位或 fcc 位的吸附为最不稳定的吸附构型, 吸附能为 1.83—2.00 eV. $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面的最大吸附能为 2.07 eV, 该构型中 S 原子位于 bri-fcc 位, S—Au 键键长为 0.246 nm, 倾斜角为

48.8°, 将此吸附构型命名为 MGS-a. 以往关于甲硫醇^[18]、丙硫醇^[19]、辛硫醇^[42]的研究结果一致显示硫醇基团倾向于吸附在 bri-fcc 位, 吸附能量分别为 2.08, 1.8, 2.11 eV.

表 2 Au(111) 表面 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 吸附构型的结构参数和吸附能量计算结果

$\theta_i/(\circ)^a$	初始构型 ^b	$\theta_o/(\circ)^a$	优化构型 ^b	$d_{\text{S—Au}}/\text{nm}^c$	E_{ads}/eV
0	top	29.8	bri-hcp	0.247	2.01
	bri	12.1	hcp	0.248	1.90
	hcp	1.9	hcp	0.256	1.83
	fcc	1.9	fcc	0.257	1.96
45	top	48.8	bri-fcc	0.246	2.07
	bri	39.9	bri-fcc	0.245	2.05
	hcp	40.3	bri-hcp	0.247	2.04
	fcc	34.4	fcc	0.253	2.00
90	top	53.1	bri-hcp	0.247	2.05
	bri	45.9	bri-fcc	0.246	2.06
	hcp	60.3	bri-hcp	0.248	2.02
	fcc	54.7	bri-hcp	0.247	2.03

^a 初始构型和优化后的构型中吸附分子的倾斜角; ^b 初始构型和优化后的构型中吸附分子的吸附位置; ^c S 原子与 Au(111) 表面最近邻 Au 原子之间的平均距离

我们特别研究了倾斜方向对吸附构型和吸附能的影响. 以 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面未解离吸附时的最稳定吸附构型 MCS-a (该构型中分子的倾斜角为 30°) 为例, 将吸附分子绕 S 原子分别顺时针和逆时针旋转 30°, 构建倾斜方向分别为 0° 和 60° 的两个初始构型 MCS-b 和 MCS-c. 对这两个构型分别进行结构优化, 图 3(b) 和 (c) 所示为优化后的构型. 如图 3 所示, MCS-b 构型中, 丙硫醇分子的吸附位为 top 位, 倾斜方向为 0.2°, S—Au 键键长为 0.266 nm, 吸附能为 0.29 eV; MCS-c 构型中, 丙硫醇分子的吸附位仍为 top 位, 倾斜方向为 48.8°, S—Au 键键长为 0.265 nm, 吸附能为 0.27 eV. 这些结果表明吸附构型和能量不受倾斜方向的影响. 与以往关于倾斜方向对甲硫醇^[18]和苯硫醇^[39]在 Au(111) 表面吸附构型和吸附能影响的研究结果一致.

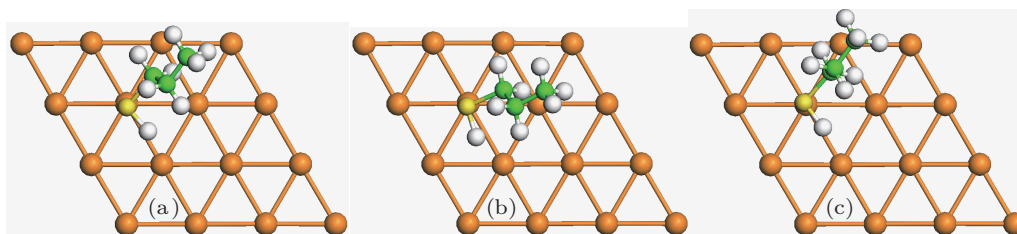


图 3 丙硫醇分子在 Au(111) 表面不同倾斜方向下吸附时的顶视图 (a) MCS-a, $\phi = 30.3^\circ$; (b) MCS-b, $\phi = 0.2^\circ$; (c) MCS-c, $\phi = 48.8^\circ$

3.2 C₃H₇SH/Au(111) 和 C₃H₇S/Au(111) 吸附构型及吸附能随覆盖度的变化情况

为了研究覆盖度对 C₃H₇SH 分子在 Au(111) 表面未解离和解离吸附的影响, 选取表 1 和表 2 中的最稳定吸附构型 MCS-a 和 MGS-a, 依次构建覆盖度为 2/16, 3/16 和 4/16 的三种吸附构型. 同时还构建了覆盖度为 1/3 的三种表面结构: (3×3), (2√3×2√3)R30° 和 (2√3×3). 表 3 和表 4 分别列出了 C₃H₇SH 分子和 C₃H₇S 基团在 Au(111) 表面五种覆盖度下吸附结构的计算结果. 不同覆盖度时吸附能的计算采用如下的公式:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{Au(111)}} + nE_{\text{C}_3} - E_{\text{all}}) / n, \quad (2)$$

其中, $E_{\text{Au(111)}}$ 和 E_{C_3} 分别表示吸附前 Au(111) 基底和单个 C₃H₇SH 分子或 C₃H₇S 基团的能量, 而 E_{all} 则表示吸附后整个体系的总能量, n 表示在 Au(111) 基底上吸附的 C₃H₇SH 分子或 C₃H₇S 基团的个数. 根据 (2) 式的定义, 正的 E_{ads} 值表示放热吸附, 负的 E_{ads} 值表示吸热吸附.

表 3 的数据显示, 五种覆盖度下, 未解离的 C₃H₇SH 分子在 Au(111) 表面的稳定吸附位均为 top 位, 表明吸附位不受覆盖度的影响. 当覆盖度由 1/16 增加至 2/16 时, 吸附能由 0.29 eV 减小到 0.22 eV, S—Au 键键长由 0.265 nm 增加至 0.269 nm; 随着覆盖度依次增至 3/16, 4/16, 吸附能分别减少至

0.15 eV 和 0.11 eV, S—Au 键键长分别增至 0.271 nm 和 0.275 nm; 饱和覆盖度时, 吸附能最小, 为 0.08—0.10 eV, S—Au 键键长约为 0.294 nm. 低覆盖度时倾斜角随覆盖度的变化不明显, 但是饱和覆盖度的倾斜角相比与低覆盖度时略有减小.

图 4 显示未解离的 C₃H₇SH 分子在 Au(111) 表面饱和覆盖度时的三种表面结构 (3×3), (2√3×2√3)R30° 和 (2√3×3), 它们的吸附能分别为 0.10, 0.09 和 0.08 eV, S—Au 键的平均键长约为 0.294 nm, 倾斜角均在 38° 左右, 表明 C₃H₇SH 分子在 Au(111) 表面的排列方式对吸附构型和吸附能的影响很小. 吸附能量和吸附构型的数据显示饱和覆盖度下的表面结构应该属于物理吸附. Tilents 和 Santos^[20] 计算的 (2√3×2√3)R30° 结构的吸附能为 0.11 eV, 分子在表面的吸附位为 top 位, 与本文的计算结果一致.

表 3 C₃H₇SH 在 Au(111) 表面五种覆盖度下吸附结构的计算结果

覆盖度 ^a	优化构型 ^b	$\theta_o / (^\circ)$ ^b	$d_{\text{S—Au}} / \text{nm}$ ^c	$E_{\text{ads}} / \text{eV}$
1/16	top	43.7	0.265	0.29
2/16	top	43.8	0.269	0.22
3/16	top	44.1	0.271	0.15
4/16	top	44.0	0.275	0.11
1/3(3×3)	top	38.3	0.294	0.10
1/3(2√3×2√3)	top	38.6	0.294	0.09
1/3(2√3×3)	top	36.0	0.295	0.08

^a Au(111) 表面上吸附物的覆盖度; ^b 优化后构型中吸附物的吸附位和倾斜角; ^c S 原子与 Au(111) 表面最近邻 Au 原子之间的平均距离

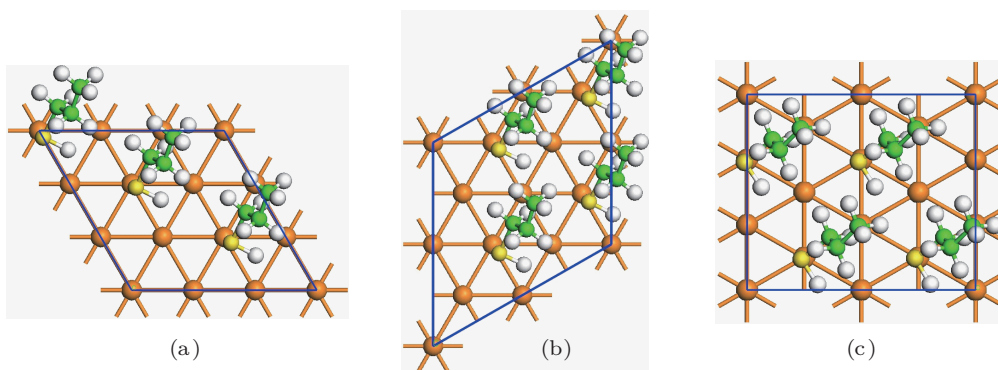


图 4 C₃H₇SH 分子在 Au(111) 表面饱和覆盖度时的三种表面结构的顶视图 (a) (3×3); (b) (2√3×2√3)R30°; (c) (2√3×3)

表 4 的计算结果显示, 解离后的 C₃H₇S 基团在 Au(111) 表面五种覆盖度下的稳定吸附位均为 bri-fcc 位. 在低覆盖度 1/16 和 2/16 下, 吸附能为 2.04—2.07 eV, S—Au 键键长为 0.246 nm. 随着覆盖

度依次增至 3/16, 4/16, 吸附能分别减少至 2.02 eV 和 2.01 eV, S—Au 键键长增至 0.247 nm. 饱和覆盖度时, 吸附能最小, 为 1.86—1.93 eV, S—Au 键键长为 0.248 nm. 低覆盖度时倾斜角随覆盖度的变化不

明显,但是饱和覆盖度的倾斜角相比低覆盖度的倾斜角略有减小. 吸附能量和吸附构型的数据表明 H 原子解离后 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面的吸附属于强化学吸附.

表 4 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 在 Au(111) 表面五种覆盖度下吸附结构的计算结果

覆盖度 ^a	优化构型 ^b	$\theta_0/(\text{°})^b$	$d_{\text{S-Au}}/\text{nm}^c$	E_{ads}/eV
1/16	bri-fcc	48.8	0.246	2.07
2/16	bri-fcc	49.9	0.246	2.04
3/16	bri-fcc	50.0	0.247	2.02
4/16	bri-fcc	49.4	0.247	2.01
1/3(3×3)	bri-fcc	40.9	0.248	1.86
1/3($2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$)	bri-fcc	38.1	0.248	1.93
1/3($2\sqrt{3}\times 3$)	bri-fcc	39.4	0.248	1.91

^aAu(111) 表面上吸附物的覆盖度; ^b 优化后构型中吸附物的吸附位和倾斜角; ^c S 原子与 Au(111) 表面最近邻 Au 原子之间的平均距离

图 5 为解离后的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面饱和覆盖度时的三种表面结构 (3×3), ($2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 和 ($2\sqrt{3}\times 3$), 它们的吸附能分别为 1.86, 1.93 和 1.91 eV, S—Au 键的平均键长约为 0.248 nm, 倾斜角均在 39° 左右. $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面以 ($2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 和 ($2\sqrt{3}\times 3$) 结构排列时的吸附能比 (3×3) 结构的吸附能大约 0.05—0.07 eV. Carro 等^[43] 通过 DFT 方法研究了不同碳链长度的烷基硫醇分子 ($n = 1, 2, 4, 6$) 在 Au(111) 表面的吸附, 结果发现甲硫醇在 Au(111) 表面以 (3×4) 结构排列时的吸附能比以 $c(4\times 2)$ 结构排列时的吸附能大 0.02 eV; 丁硫醇和己硫醇在 Au(111) 表面以 $c(4\times 2)$ 结构排列时的吸附能比以 (3×4) 结构排列时的吸附能分别大 0.03 eV 和 0.15 eV.

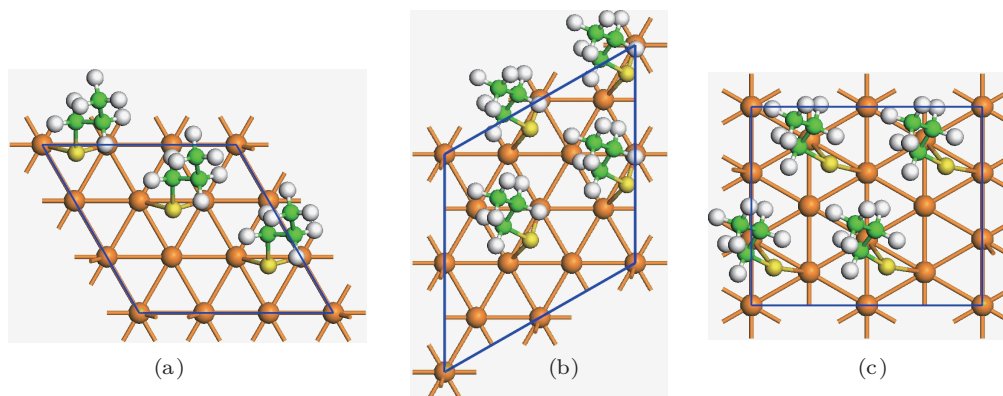


图 5 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面饱和覆盖度时的三种表面结构的顶视图 (a) (3×3); (b) ($2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$; (c) ($2\sqrt{3}\times 3$)

本文发现覆盖度对丙硫醇在 Au(111) 表面吸附能的影响规律与覆盖度对甲硫醇^[18] 在 Au(111) 表面吸附能的影响以及覆盖度对单个原子^[44–46] 在金属表面吸附能的影响规律一致. 本文同时发现了覆盖度对吸附物倾斜角的影响情况, 当覆盖度增大至饱和覆盖度时, 吸附物会从初始的平铺构型转变成直立构型, 这与之之前 Yourdshahyan 等^[17] 研究的结果一致. 然而我们之前关于覆盖度对甲硫醇在 Au(111) 表面吸附的研究^[18] 表明倾斜角几乎不受覆盖度的影响, 说明倾斜角对碳链长度大于 1 的硫醇吸附结构影响较明显.

3.3 不同覆盖度下 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 在 Au(111) 表面吸附的电子结构分析

我们依次计算了三种覆盖度 1/16, 3/16 和

1/3 下, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和解离后的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面吸附构型的差分电荷密度, 结果如图 6 所示, 其中金色代表成键电荷密度的增加, 蓝绿色代表成键电荷密度的减少. 关于差分电荷密度的定义如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{AB}} - \rho_{\text{A}} - \rho_{\text{B}}, \quad (3)$$

其中, ρ_{AB} 表示 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}/\text{Au}(111)$ 或 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}/\text{Au}(111)$ 吸附总体系的电荷密度, ρ_{A} 表示 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子或 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团的电荷密度, ρ_{B} 表示 Au(111) 表面即吸附基底的电荷密度.

图 6(a), (b), (c) 和图 6(d), (e), (f) 相比可以看出, 三种覆盖度下 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子中的 S 原子与它最近邻的 Au 原子间的成键电荷明显比 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 中的 S 原子与它最近邻的 Au 原子间的成键电荷少, 说明 H 原子解离后, 硫醇基团与表面的相互作用更强. 图

6(a) 显示, 低覆盖度 1/16 时, C_3H_7SH 分子中 S 原子与它最近邻的 Au 原子间成键电荷较多; 当覆盖度增大至 3/16 时, 如图 6(b) 所示, S 原子与其近邻的 Au 原子之间成键电荷明显减少; 图 6(c) 所示当覆盖度增大至饱和覆盖度 1/3 时, S 原子及其近邻的 Au 原子周围几乎没有成键电荷. 电荷密度的结果说明 C_3H_7SH 分子在低覆盖度时的吸附为弱化学

吸附, 饱和覆盖度时的吸附属于物理吸附, 与 3.2 中从能量和结构角度的分析结果一致. 从图 6(d), (e), (f) 可以看出, 在 3 种覆盖度下, C_3H_7S 基团中的 S 原子与它最近邻两个 Au 原子间成键电荷都很多, 均属于强化学吸附. 随着覆盖度的增大, S 原子与其近邻的两个 Au 原子之间成键电荷的变化表现的不是很明显.

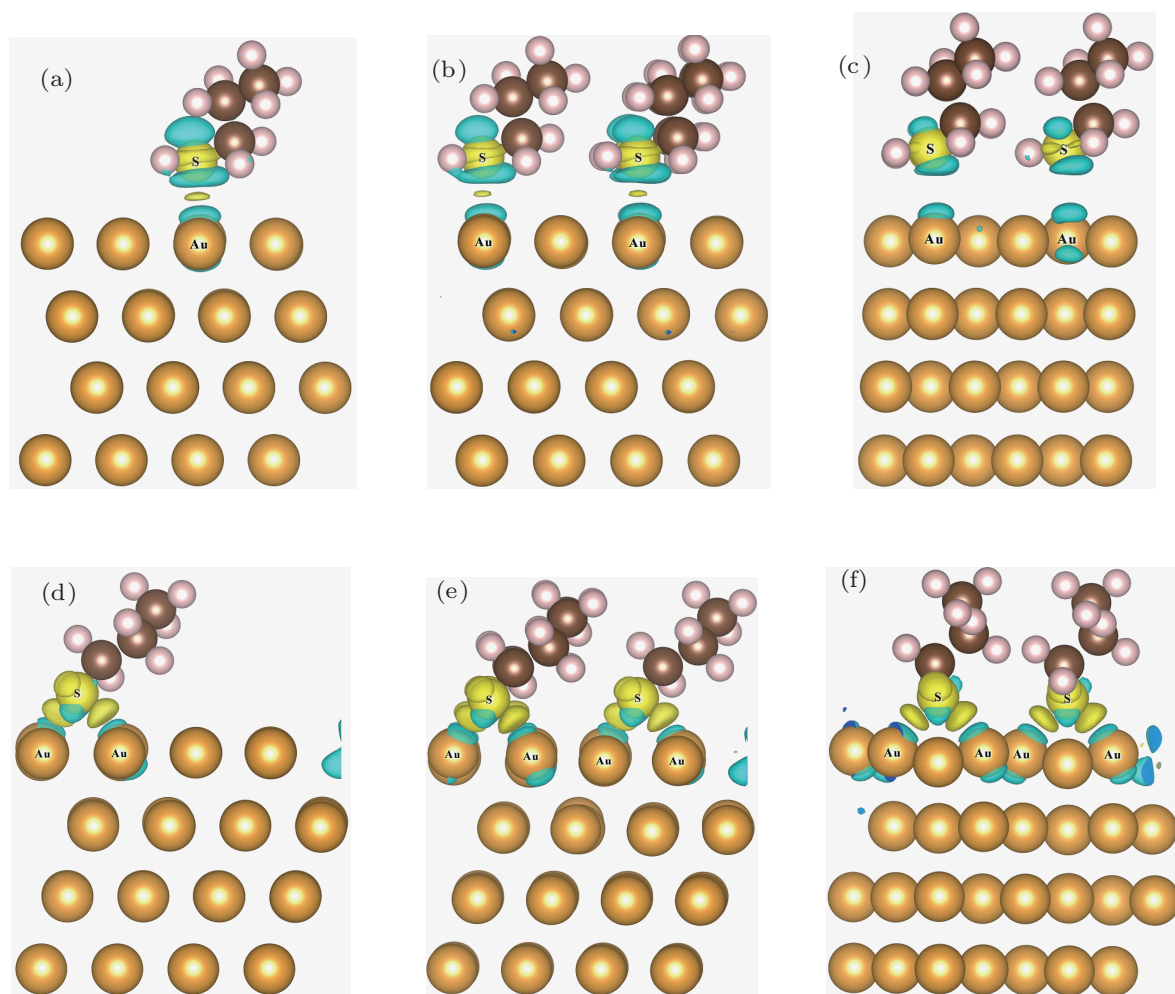


图 6 (a), (b), (c) 分别为 C_3H_7SH 分子在覆盖度为 1/16, 3/16, 1/3 下的差分电荷密度图; (d), (e), (f) 分别为 C_3H_7S 基团在覆盖度为 1/16, 3/16, 1/3 下的差分电荷密度图; 金色代表成键电荷的增加, 蓝绿色代表成键电荷的减少

3.4 DFT-D2 方法对高覆盖度下 C_3H_7SH 分子在 Au(111) 表面吸附的计算

Lavrich 等^[47] 通过程序升温脱附法实验技术测得丙硫醇分子在 Au(111) 表面的吸附能为 0.60 eV. 而本文表 3 中的数据显示, 未解离的 C_3H_7SH 分子在 Au(111) 表面饱和覆盖度时的三种表面结构 (3×3) , $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 3)$ 的吸附能分别为 0.10, 0.09 和 0.08 eV, 与实验值相差 0.51 eV. 我们在引言中提到过, 分子自组装膜的

形成初期属于物理吸附阶段, 该阶段吸附物之间的范德华力以及吸附物与基底之间的范德华力对吸附能的影响均是不可忽略的, 当吸附物达到饱和覆盖度时, 这两种范德华力对吸附能的贡献更加重要. 因此, 在这部分我们采用 DFT-D2 方法对饱和覆盖度下 C_3H_7SH 分子的吸附能量进行修正, 计算结果列于表 5.

表 5 所列结果显示, 对 C_3H_7SH 分子在 Au(111) 表面未解离吸附进行范德华修正后, S 原子的稳定

吸附位仍在 top 位, S—Au 键键长由修正前的 0.294 nm 缩短为 0.268 nm, 倾斜角从修正前的 38° 增大为 45° , 吸附能相应的增大为 0.64—0.73 eV, 与实验值 0.60 eV 接近. 可见, DFT-D2 方法对 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面吸附能的修正值为 0.53 eV. 我们知道整个吸附体系的范德华相互作用能包括 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子之间的范德华能和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子与 Au(111) 表面之间的范德华能. 本文通过 DFT-D2 方法可以计算得出整个吸附体系的范德华相互作用能以及 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子之间的范德华能, 分子和表面之间的范德华能无法直接计算得出. 这里以 $(2\sqrt{3} \times 3)$ 单胞构建的饱和覆盖度模型为例, 计算出 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子之间的范德华能为 1.69 eV, 约占整个体系中范德华能 (4.58 eV) 的 37% 左右.

表 5 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 在 Au(111) 表面覆盖度为 1/3 时范德华力修正的计算结果

覆盖度 ^a	优化构型 ^b	$\theta_0/(\circ)^b$	$d_{\text{S—Au}}/\text{nm}^c$	E_{ads}/eV	E_{exp}/eV
1/3(3×3)	top	44.9	0.268	0.71	
1/3($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)	top	45.1	0.268	0.73	0.60
1/3($2\sqrt{3} \times 3$)	top	43.4	0.266	0.64	

^aAu(111) 表面上吸附物的覆盖度; ^b 优化后构型中吸附物的吸附位和倾斜角; ^c S 原子与 Au(111) 表面最近邻 Au 原子之间的平均距离; E_{exp} 指通过实验手段测得的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 在 Au(111) 的吸附能

4 结 论

本文计算了五种覆盖度 (1/16, 2/16, 3/16, 4/16, 1/3) 下 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 面上的吸附构型和吸附能. 未解离的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面的稳定吸附位为 top 位; 低覆盖度下的吸附能为 0.29 eV, S—Au 键键长为 0.265 nm, 属于弱化学吸附; 饱和覆盖度下的吸附为物理吸附, 吸附能为 0.09 eV. S—H 键解离后 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团的稳定吸附位为 bri-fcc 位; 低覆盖度下的吸附能为 2.07 eV, S—Au 键键长为 0.246 nm; 饱和和高覆盖度下吸附能约为 1.90 eV, S—Au 键键长为 0.248 nm. 计算结果表明, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}/\text{Au}(111)$ 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}/\text{Au}(111)$ 体系的吸附能和倾斜角均随着覆盖度的增大而减小, S 原子与表面原子之间的距离则随着覆盖度的增大而增大. 相比于甲烷硫醇分子, 发现覆盖度对丙烷硫醇倾斜角的影响稍大. 在饱和覆盖度时, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ 分子在 Au(111) 表面吸附形成的三种表面结构 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$, $(2\sqrt{3} \times 3)$ 和 (3×3) 的吸附能量几乎相同, 但是解离后的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基团在 Au(111) 表面的 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 3)$ 结构比 (3×3) 结构的吸附能约大 0.05—0.07 eV. $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}/\text{Au}(111)$ 体系饱和覆盖度吸附经过范德华力修正后, 吸附能与实验值相符.

[1] Ulman A 1996 *Chem. Rev.* **96** 1533
 [2] Schreiber F 2000 *Prog. Surf. Sci.* **65** 151
 [3] Schreiber F 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R881
 [4] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, Nuzzo R G, Whitesides G M 2005 *Chem. Rev.* **105** 1103
 [5] Nenchev G, Diaconescu B, Hagelberg F, Pohl K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 081401
 [6] Nuzzo R G, Allara D L 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 4481
 [7] Yang S R, Ren S L, Zhang J Y, Zhang X S 2001 *Chem. J. Chin. Univ.* **22** 470 (in Chinese) [杨生荣, 任嗣利, 张俊彦, 张绪寿 2001 高等学校化学学报 **22** 470]
 [8] Schreiber F, Eberhardt A, Leung T Y B, Schwartz P, Wetterer S M, Lavrich D J, Berman L, Fenter P, Eisenberger P, Scoles G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12476
 [9] Vericat C, Vela M E, Benitez G, Carro P, Salvarezza R C 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1805
 [10] Xu S, Cruchon S J N, Garno J C, Liu G Y, Jennings G K, Yong T H, Laibinis P E 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5002
 [11] Poirier G E, Pylant E D 1996 *Science* **272** 1145
 [12] Yamada R, Uosaki K 1998 *Langmuir* **14** 855
 [13] Wu T Q, Wang X Y, Jiao Z W, Luo H L, Zhu P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186301 (in Chinese) [吴太权, 王新燕, 焦志伟, 罗宏雷, 朱萍 2013

物理学报 **62** 186301]
 [14] Li M, Zhang J Y, Zhang Y, Wang T M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 067302
 [15] Niu W X, Zhang H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 026802
 [16] Hu M, Wang W D, Zeng P, Zeng J, Qin Y X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023101
 [17] Yourdshahyan Y, Zhang H, Rappe A M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 081405
 [18] Ran R X, Fan X L, Liu Y, Yang Y L 2013 *Acta Chim. Sin.* **71** 829 (in Chinese) [冉润欣, 范晓丽, 刘燕, 杨永良 2013 化学学报 **71** 829]
 [19] Luque N B, Santos E, Andres J, Tielens F 2011 *Langmuir* **27** 14514
 [20] Tielens F, Santos E 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 9444
 [21] Carla A A, Earl L S, Marc D P 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 1222
 [22] Touzov I, Gorman C B 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 5263
 [23] Li B, Bao S N, Cao P L, Zhuang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 (in Chinese) [李波, 鲍世宁, 曹培林, 庄友谊 2003 物理学报 **52** 202]
 [24] Yourdshahyan Y, Rappe A M 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 825
 [25] Grimme S 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1463
 [26] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
 [27] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
 [28] Dion M, Rydberg H, Schroder E, Langreth D C, Lundqvist B I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 246401
 [29] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** B864

- [30] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [31] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [32] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [33] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [34] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [35] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [36] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Nara J, Higai S, Morikawa Y, Ohno T 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6705
- [39] Fan X L, Chi Q, Liu C, Lau W M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 1002
- [40] Min J X, Fan X L, Cheng Q Z, Chi Q 2011 *Acta Chim. Sin.* **69** 789 (in Chinese) [闵家祥, 范晓丽, 程千忠, 池琼 2011 化学学报 **69** 789]
- [41] Lustemberg P G, Martiarena M L, Martínez A E, Busnengo H F 2008 *Langmuir* **24** 3274
- [42] Wang J G, Selloni A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12149
- [43] Carro P, Pensa E, Vericat C, Salvarezza R C 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 2160
- [44] Wu X X, Wang Q E, Wang F H, Zhou Y S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7278 (in Chinese) [吴小霞, 王乾恩, 王福合, 周云生 2010 物理学报 **59** 7278]
- [45] Zeng Z H, Deng H Q, Li W X, Hu W Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3157 (in Chinese) [曾振华, 邓辉球, 李微雪, 胡望宇 2006 物理学报 **55** 3157]
- [46] Xu G G, Wu Q Y, Zhang J M, Chen Z G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1924 (in Chinese) [许桂贵, 吴青云, 张建敏, 陈志高, 黄志高 2009 物理学报 **58** 1924]
- [47] Lavrich D J, Wetterer S M, Bernasek S L, Scoles G 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3456

Theoretical study of adsorption of propanethiol on Au(111) surface at different coverages*

Ran Run-Xin Fan Xiao-Li[†] Yang Yong-Liang Fang Xiao-Liang

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 27 July 2013; revised manuscript received 28 August 2013)

Abstract

By applying the first-principles method based on the density functional theory, we study the non-dissociative adsorption of C_3H_7SH molecule and the dissociated adsorption of C_3H_7S group both on Au(111) surface at five kinds of coverages (1/16, 2/16, 3/16, 4/16, 1/3). It is found that both the tilt angle and the adsorption energy are affected by coverage. When the coverage increases to 1/3, the tilt angle of the molecular axis reduces 6° – 10° , and the adsorption energy reduces 0.21 eV. At a saturated coverage, the absorption properties are especially studied for three Au(111) surface structures of (3×3) , $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ and $2\sqrt{3} \times 3$. For the non-dissociative adsorption of C_3H_7SH at the saturated coverage, both the adsorption configurations and adsorption energies are almost the same for the three surface structures. But for the dissociated C_3H_7S group, the adsorption energies of surface structures of $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ and $2\sqrt{3} \times 3$ are about 0.05–0.07 eV higher than that of the (3×3) surface structure. Effects of the van der Waals interaction on the adsorption configuration and energy are investigated by the DFT-D2 method. For the non-dissociative adsorption of $C_3H_7SH/Au(111)$ system at a saturated coverage of 1/3, the van der Waals interaction reduces the interaction distance between the adsorbate and the substrate, and corrects the adsorption energy by 0.53 eV, which is close to experimental result.

Keywords: first principle, coverage, surface structure, van der Waals

PACS: 31.15.E–, 05.65.+b, 71.15.Mb, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.62.223101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20903075, 21273172) and the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities, China (111 Project) (Grant No. B08040).

[†] Corresponding author. E-mail: smile_fan2002@hotmail.com