

Au(111)表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构

李白 吴太权 汪辰超 江影

Structure of BP3S monolayer on Au (111)

Li Bai Wu Tai-Quan Wang Chen-Chao Jiang Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 216301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.216301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.216301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的电子和热电性质的第一性原理研究

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe₂ and CuInTe₂

物理学报.2016, 65(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156301>

H 掺杂 α -Fe₂O₃ 的第一性原理研究

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

BaTiO₃/SrTiO₃ (1 : 1) 超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究

First-principles study of the lattice dynamics, dielectric and piezoelectric response in BaTiO₃/SrTiO₃ (1 : 1) superlattice

物理学报.2014, 63(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126301>

Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算

First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co

物理学报.2014, 63(4): 046301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046301>

5d 过渡金属原子掺杂氮化硼纳米管的第一性原理计算

Properties of 5d atoms doped boron nitride nanotubes: a first-principles calculation and molecular orbital analysis

物理学报.2013, 62(24): 246301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246301>

Au(111)表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构*

李白 吴太权† 汪辰超 江影

(中国计量大学应用物理系, 杭州 310018)

(2016年7月27日收到; 2016年8月9日收到修改稿)

利用第一性原理研究了甲基联二苯丙硫醇盐(BP3S)单体、虚拟Au表面BP3S的分子链和单层膜及BP3S/Au(111)吸附系统的原子结构. 计算表明BP3S单体呈对称结构, 两苯环夹角为 $35^\circ \pm 10^\circ$. 首先BP3S单体在虚拟Au(111)表面自组装成稳定的单一分子链. 然后在虚拟Au(111)表面, 分子链错位排列自组装成两种稳定的单层膜. 在虚拟Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)和Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$)表面, 分子链与虚拟表面夹角分别为 60° 和 30° . 最后把两种稳定的单层膜吸附在Au(111)表面的四个吸附位, 计算表明只有桥位和顶位稳定, 且桥位的吸附能比顶位的吸附能低. 比较吸附前后BP3S单层膜的结构变化, 可知其变化不大, 这说明吸附系统的结构参数主要取决于单层膜内的相互作用, 衬底对其的影响不大.

关键词: 甲基联二苯丙硫醇盐, 单层膜, 自组装, CASTEP

PACS: 63.20.dk, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.65.216301

1 引言

自组装单层膜(self-assembled monolayers, SAMs)是通过有机分子反应活性头基与固体界面之间自发反应形成的稳定、有序、紧密堆积的超薄膜结构^[1]. 近年来, 通过界面自组装在固体表面形成超薄层有机材料的研究受到人们的广泛关注, 是研究表面和界面各种复杂现象(如腐蚀、磨擦、湿润、黏接等)的理想模型, 在非线性化学、分子生物学、材料科学、分子器件、生物传感器等领域具有广泛的应用前景^[2-5]. SAMs由许多分子彼此平行(与衬底法线成一定角度)在衬底上排成有序阵列, 其中分子的头基与衬底以共价键或离子键牢固地结合在一起, 分子的末端基团相互结合成分子膜的“外层表面”, 分子的主干链通过范德瓦耳斯力和静电多极矩力在固体表面有序且紧密排列. 正是这些相互作用相辅相成达成一个平衡状态, 既牢固地与

衬底连结, 链与链彼此又不分开, 导致一个稳定的自组装分子系统^[6].

联苯是重要的有机原料, 已经被广泛用于医药、农药、染料、液晶材料等领域. 甲基联二苯丙硫醇盐($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$, BP3S)在Au(111)表面的吸附是一种典型的有机分子在金属表面吸附. 由于BP3S单体结构的复杂性, 该吸附现象引起了Madueno等^[7]的兴趣. BP3SH分子由一个甲基、两个苯环、一个丙硫醇组成. 文献^[7]中通过实验研究了Au(111)表面BP3S自组装单层膜构建氢键表面网络, 并没有给出BP3S自组装单层膜的吸附结构, 也没有给出BP3S单体间的相互作用.

由于分子间的相互作用一般为分子单体与吸附表面间相互作用的十分之一, 因此在研究吸附系统时, 我们获得的是分子间的相互作用和分子与吸附表面间的相互作用之和. 为了单独获得分子间的相互作用, 本文中引入了虚拟金属表面. 虚拟表

* 浙江省自然科学基金(批准号: LY13E080007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: buckyballing@hotmail.com

面和第一性原理已被广泛应用于确定金属表面分子自组装膜的原子结构^[6,8-13], 由这些文献可知衬底对小分子自组装膜的影响较大, 而大分子自组装膜高度有序, 分子膜的原子结构主要由相邻分子决定, 吸附衬底对其的影响较弱. 本文采用同种方法研究BP3S单体、分子链、单层膜及其吸附系统的结构参数.

2 模型参数

CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 是一个基于密度泛函方法的第一性原理的程序. 本文中原子结构的计算基于密度泛函理论, 交换关联泛函采用的是最流行的Perdew-Burke-Ernzerhof广义梯度近似^[14], 核心电子和价电子之间的作用采用超软赝势描述.

在本文的计算中, BP3S单体的结构见图1. 该原胞为长方体, 其长宽高分别表示为 a , b , c . 由于BP3SH分子吸附在Au(111)表面时S—H键断裂后形成S—Au键, 图1中S原子固定在原胞的某一点. 考虑到BP3S单体的结构尺寸(0.439 nm × 0.430 nm × 1.365 nm), 为了忽略分子间的相互作用, 计算BP3S单体时原胞边长 a , b , c 分别取1.600, 1.600和2.500 nm. 保持 c 不变, 确定出合理的 a 和 b , 即可确定BP3S单层膜的结构参数.

衬底Au(111)的俯视图和侧视图见图2. Au的初始晶格参数为0.408 nm, 结构优化计算后晶

格参数为0.422 nm. 计算过程中Au(111)表面取四层, 根据BP3S单体的最大高度(1.365 nm), 考虑到吸附高度(暂定0.200 nm), 真空层取2.700 nm. 我们把第三和第四层Au原子坐标固定以模拟金属内部, 第一和第二层Au原子自由. Au(111)表面的四个吸附位分别为顶位、桥位、fcc空心位和hcp空心位.

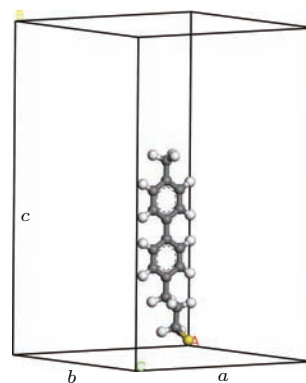


图1 (网刊彩色) BP3S单体的结构示意图
Fig. 1. (color online) The sketch map of BP3S monomer.

当BP3S单体吸附于Au(111)表面时, 通常化学吸附能 ΔE_{chem} 表示为

$$\Delta E_{\text{chem}} = E_{\text{BP3S/Au(111)}} - E_{\text{Au(111)}} - E_{\text{BP3S}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{BP3S/Au(111)}}$ 为BP3S/Au(111)吸附系统的能量, $E_{\text{Au(111)}}$ 为Au(111)衬底的能量, E_{BP3S} 为BP3S单体的能量.

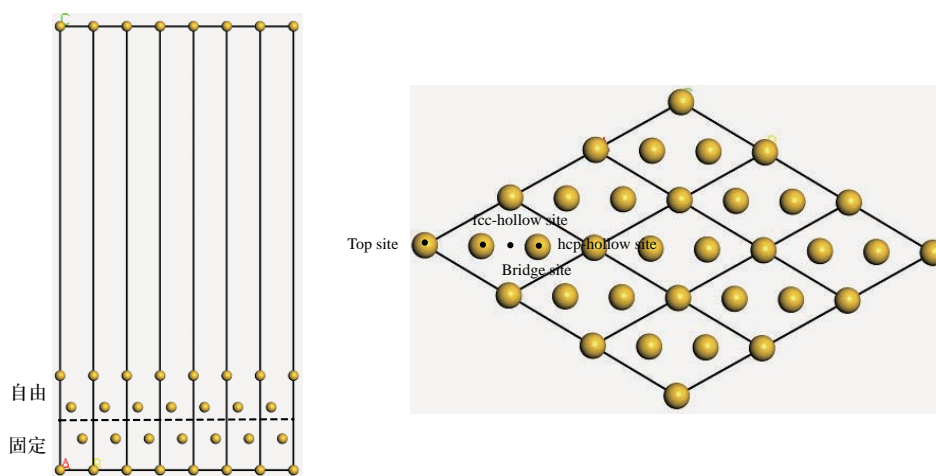


图2 (网刊彩色) 衬底Au(111)的侧视图和俯视图, 标记出顶位、桥位、fcc空心位和hcp空心位
Fig. 2. (color online) The sketch maps of Au(111) substrate, signing top, bridge, fcc-hollow and hcp-hollow sites.

当BP3S单体组成BP3S单层膜时, 结合能 ΔE_b 表示为

$$\Delta E_b = E_{BP3S} - E_{BP3S \text{ monolayer}}, \quad (2)$$

其中 $E_{BP3S \text{ monolayer}}$ 为BP3S单层膜的能量.

如果吸附于Au(111)表面的BP3S单体组成BP3S单层膜, 则化学吸附能 $\Delta E'_{chem}$ 应改写为

$$\Delta E'_{chem} = E_{BP3S/Au(111)} - E_{Au(111)} - E_{BP3S \text{ monolayer}}. \quad (3)$$

由于BP3S单层膜的能量低于BP3S单体, 则单层膜的吸附能 $\Delta E'_{chem}$ 大于单体的吸附能. 这说

明对于分子自组装系统, 只有单层膜的吸附能小于零吸附系统才稳定. 即分子自组装吸附系统, 必须考虑单层膜的整体吸附, 而不能只考虑单体与衬底的作用. 要考虑单层膜的整体吸附, 必须引入虚拟金属表面.

为了获得满意的结果, 在计算过程中我们采用了截止能量为300.0 eV的赝势波. 精细精度的收敛判据如下: Hellmann-Feynman力小于0.003 eV/nm; 能量变化小于0.00001 eV; 位移变化小于0.0001 nm. 对结构模型的优化过程中 k 点取为精细. 所有的计算都采用Materials Studio 8.0环境下^[15]的CASTEP模块^[16,17]. 结构参数见表1.

表1 BP3S单体、Au晶体、Au(111)面、分子链、单层膜和BP3S/Au(111)系统的结构参数

Table 1. The structural parameters of BP3S monomer, Au crystal, Au(111) surfaces, molecular chains, monolayers and BP3S/Au(111) system.

模型	结构	覆盖度/ML	k 点	晶格/nm
BP3S 单体	—	—	$1 \times 1 \times 1$	$1.600 \times 1.600 \times 2.500$
Au 晶体	—	—	$4 \times 4 \times 4$	$0.422 \times 0.422 \times 0.422$
Au(111) S1	$(\sqrt{3} \times \sqrt{7}) R19^\circ$	0.20	$3 \times 2 \times 1$	$0.516 \times 0.789 \times 3.230$
Au(111) S2	$(\sqrt{3} \times \sqrt{13}) R14^\circ$	0.14	$3 \times 1 \times 1$	$0.516 \times 1.075 \times 3.230$
分子链 C1	—	—	$1 \times 3 \times 1$	$0.516 \times 1.600 \times 2.500$
分子链 C2	—	—	$1 \times 2 \times 1$	$0.596 \times 1.600 \times 2.500$
分子链 C3	—	—	$1 \times 2 \times 1$	$0.789 \times 1.600 \times 2.500$
单层膜 M1	$(\sqrt{3} \times \sqrt{7}) R19^\circ$	0.20	$3 \times 2 \times 1$	$0.516 \times 0.789 \times 2.500$
单层膜 M2	$\sqrt{3} \times 3$	0.17	$3 \times 2 \times 1$	$0.516 \times 0.894 \times 2.500$
单层膜 M3	$(\sqrt{3} \times \sqrt{13}) R14^\circ$	0.14	$3 \times 1 \times 1$	$0.516 \times 1.075 \times 2.500$
M2 on S1	$(\sqrt{3} \times \sqrt{7}) R19^\circ$	0.20	$3 \times 2 \times 1$	$0.516 \times 0.789 \times 3.230$
M3 on S2	$(\sqrt{3} \times \sqrt{13}) R14^\circ$	0.14	$3 \times 1 \times 1$	$0.516 \times 1.075 \times 3.230$

3 结果与讨论

3.1 BP3S单体的原子结构

BP3SH分子结构较为复杂, 文献^[7]中没有给出BP3SH单分子的结构模型, 故在确定分子自组装膜之前需要确定BP3S单体的原子结构. 令BP3S单体中两个苯环的夹角为 θ , 根据苯环平面和碳链的相对位置, 再令 θ 为 0° 时, 碳链和两苯环平面不共面为A型, 碳链和两苯环平面共面时为B型, 如图3所示. 显然A型的对称性高于B型的对

称性. 在A型和B型BP3S单体的基础上, 我们分别构建出一系列的模型, 其中两苯环间夹角 θ 从 0° 开始, 每隔 10° 增大直至 90° .

对这两类单体模型进行结构优化, 计算发现两类单体都能稳定, 其中A型单体中最低的能量是 -3028.330 eV, 对应的 θ 值为 35° ; 而B型单体中最低的能量是 -3028.270 eV, 对应的 θ 值为 40° . 显然A型单体的能量比B型单体的能量低0.060 eV. 由于A型BP3S单体比B型单体对称性高, 因此A型单体比B型单体稳定是合理的. 在后续计算过程中, 我们选取A型BP3S单体进行计算.

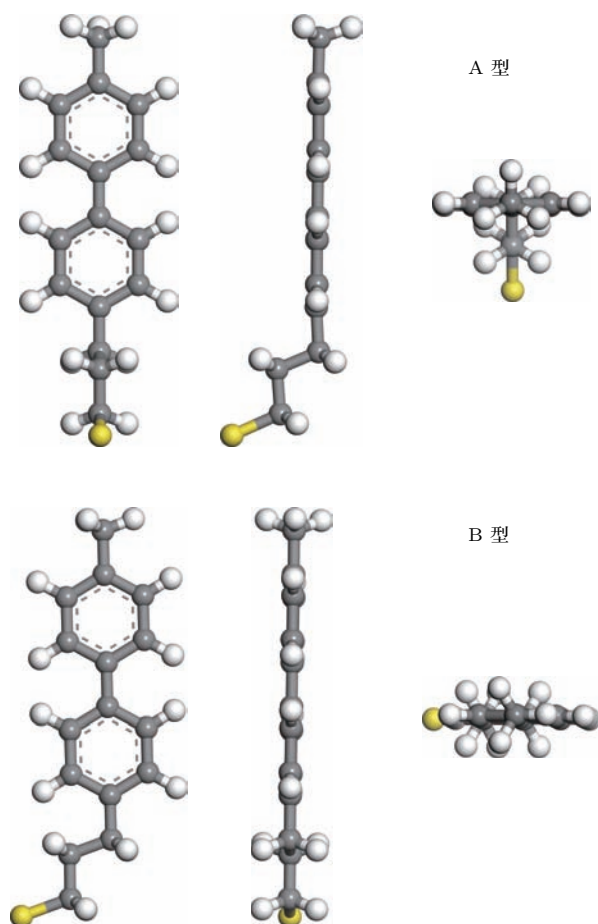


图3 (网刊彩色) BP3S单体的结构示意图
Fig. 3. (color online) The sketch maps of BP3S monomer.

3.2 虚拟Au(111)表面BP3S分子链的原子结构

结构优化后的Au晶胞中,Au晶格参数 $1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, \sqrt{13}$ 分别对应于0.298, 0.516, 0.597, 0.789, 0.894, 1.075 nm. 由于分子间相互作用的合适距离为0.300—0.500 nm, 在稳定的A型单体的基础上, 根据文献[13]中分子链的稳定结构和BP3S单体的结构参数, 我们构建出三种最可能的BP3S分子链结构(C1, C2, C3), 此时相邻分子中心间距分别为0.516, 0.597, 0.789 nm. 固定分子间距后, 令单体中两苯环轴线与分子链轴线的水平夹角为 α , 如图4, 分子链中 α 从 90° 隔 10° 依次减小或增大. 对这些分子链模型进行结构优化, 计算结果列于表2, 其对应的结合能曲线绘于图5, 短横线表示该分子链结构不稳定. 此时结合能为分子链的能量和单体的最大能量之差.

比较分子链C1, C2和C3, 可知分子链C1的

稳定性高于分子链C2, 而分子链C3几乎不稳定. 由表2可知, 结合能最大值为分子链C1中的0.071 eV (100°), 分子链C2中最大的结合能为0.047 eV (90°), 分子链C3中最大的结合能为0.014 eV (70°). 令甲基中的碳与硫的连线和分子链轴线的夹角为 γ , 则三个分子链中最稳定

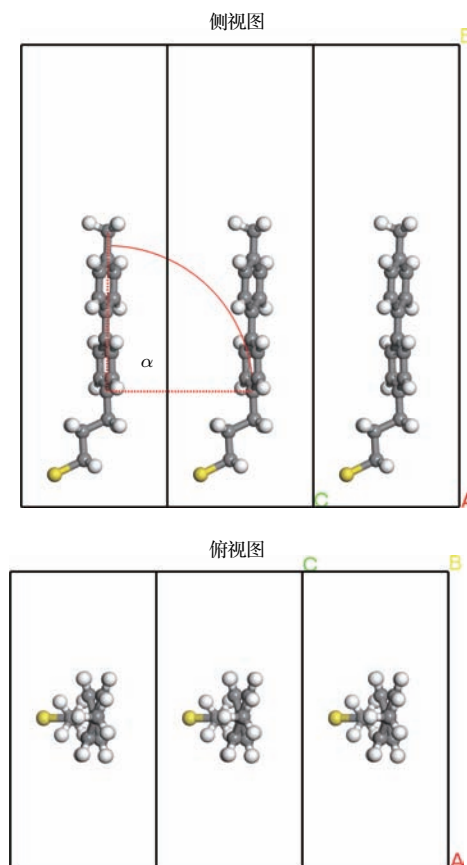


图4 (网刊彩色) BP3S分子链结构示意图
Fig. 4. (color online) The sketch maps of BP3S molecule chain.

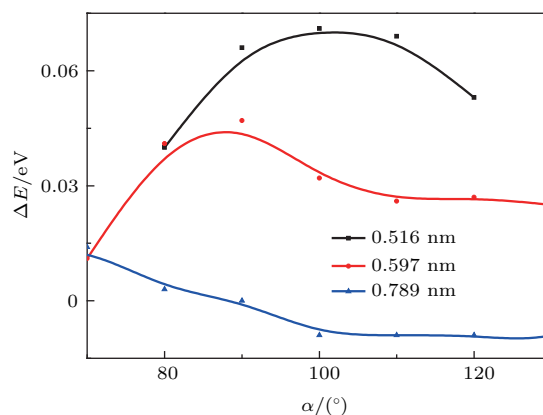


图5 当角度 α 从 60° 增大到 140° 时BP3S分子链的结合能 ΔE 曲线
Fig. 5. The energy ΔE of BP3S molecular chain as angle α from 60° to 140° .

结构的 γ 角分别为 87° , 77° 和 57° . 再令S—C键与分子链轴线的夹角为 φ , 则三个分子链中最稳定结构的 φ 角分别为 35° , 25° 和 5° . 可知随着分子链间距的增大, 稳定的分子链中BP3S单体沿分子链轴

线的倾角逐渐减小. 因此最稳定的分子链为C1, 此时单体间距为 0.516 nm , 单体中两苯环轴线与分子链轴线的角度 α 为 $100^\circ \pm 10^\circ$, 分子链和单体的结合能为 0.071 eV , 分子链为一个自组装系统.

表2 当角度 α 从 60° 增大到 140° 时BP3S分子链的能量
Table 2. The energies of BP3S molecular chain as angle α from 60° to 140° .

$\alpha/(^\circ)$	分子链 C1		分子链 C2		分子链 C3	
	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$
60	—	—	—	—	-3028.343	0.013
70	—	—	-3028.341	0.011	-3028.344	0.014
80	-3028.370	0.040	-3028.371	0.041	-3028.333	0.003
90	-3028.396	0.066	-3028.377	0.047	-3028.33	0
100	-3028.401	0.071	-3028.362	0.032	-3028.321	-0.009
110	-3028.399	0.069	-3028.356	0.026	-3028.321	-0.009
120	-3028.383	0.053	-3028.357	0.027	-3028.321	-0.009
130	—	—	-3028.355	0.025	-3028.319	-0.011
140	—	—	—	—	-3028.329	-0.001

3.3 虚拟Au(111)表面BP3S单层膜的原子结构

稳定的分子链C1中相邻单体间距为Au晶格参数的 $\sqrt{3}$, 由于相邻分子链最可能的作用距离也为 $0.300\text{--}0.500\text{ nm}$, 则根据Au(111)的结构参数构建三类虚拟Au(111)表面BP3S单层膜, 分别为 0.20 ML 覆盖度的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})\text{ R}19^\circ(\text{M1})$, 0.17 ML 覆盖度的 $(\sqrt{3} \times 3)(\text{M2})$ 和 0.14 ML 覆盖度的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})\text{ R}14^\circ(\text{M3})$. 令分子链与虚拟表面

的夹角为 β , 如图6. 当 β 为 90° 时, 单层膜M1中第一条链和第三条链完全相同, 第二条链中BP3S单体错位排列, 真空层宽度为 0.325 nm . 而单层膜M2中每一条链平行排列, 真空层宽度为 0.474 nm . 单层膜M3和M1类似, 只是真空层宽度为 0.623 nm . 改变角度 β 从 90° 每隔 10° 逐渐减小. 对三类虚拟表面的单层膜进行结构优化, 计算结果见表3和图7, 短横线表示该单层膜结构不稳定. 此时结合能为单层膜的能量和分子链的最大能量之差.

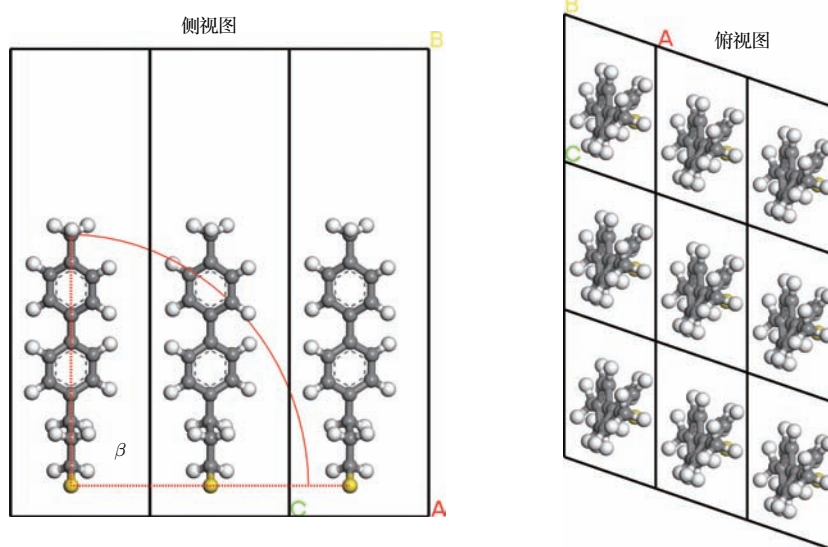


图6 (网刊彩色) BP3S单层膜结构示意图

Fig. 6. (color online) The sketch maps of BP3S monolayer.

表3 当角度 β 从 20° 增大到 90° 时 BP3S 单层膜的能量
Table 3. The energies of BP3S monolayer as angle β from 20° to 90° .

$\beta/(^\circ)$	单层膜 M1		单层膜 M2		单层膜 M3	
	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$
20	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	-3028.455	0.054
40	—	—	—	—	-3028.428	0.027
50	—	—	-3028.409	0.008	-3028.409	0.008
60	-3028.431	0.030	-3028.394	-0.007	-3028.406	0.005
70	-3028.414	0.013	-3028.391	-0.010	-3028.404	0.003
80	-3028.400	-0.001	-3028.387	-0.014	-3028.400	-0.001
90	-3028.397	-0.004	-3028.388	-0.013	-3028.401	0

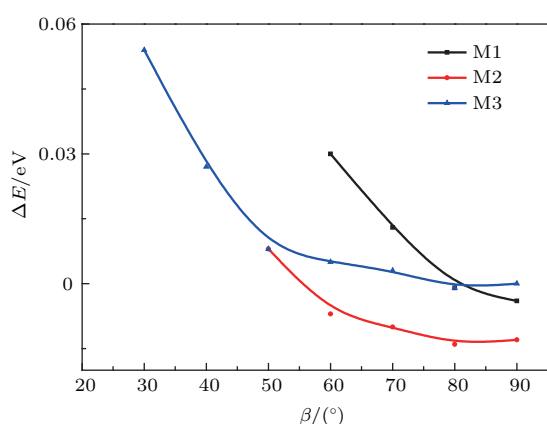


图7 当角度 β 从 30° 增大到 90° 时 BP3S 单层膜的结合能曲线

Fig. 7. The energy ΔE of BP3S monolayer as angle β from 30° to 90° .

由表3和图7可以看出: 优化计算后, 单层膜 M2 的能量几乎小于等于分子链 C1 的能量, 这说明 M2 中分子链是排斥的, M2 不稳定; 而当角度 β 取值合理时, 单层膜 M1 和 M3 都能稳定. 角度 β 为 60° 时, M1 的能量为 -3028.431 eV, 与分子链的结合能为 0.030 eV, 说明分子链之间是相互吸引的. 角度 β 为 30° 时, M3 的能量为 -3028.455 eV, 与分子链的结合能为 0.054 eV, 说明 M3 的分子链之间相互作用强于 M1 的分子链之间相互作用. 比较分子链与单体的结合能和单层膜与分子链的结合能, 可知分子链之间的相互作用弱于分子链中相邻分子的相互作用. 由于单层膜 M3 的真空层大于 M1 的真空层, 因此 M3 的角度 β 小于 M1 的角度 β , 即 M3 中分子链更趋于平躺吸附. 单层膜 M1 和 M3 与 BP3S 单体的结合能分别为 0.101 和 0.125 eV, 则单层膜也是一个自组装系统.

总之, BP3S 单体可以通过范德瓦耳斯力在虚拟 Au(111) 表面上自组装形成惟一稳定的分子链, 之后该分子链通过范德瓦耳斯力在虚拟 Au(111) 表面上自组装形成两种稳定但覆盖度不同的单层膜.

3.4 BP3S/Au(111) 吸附系统的原子结构

在优化后的 Au 晶胞中解理出两个平面 Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ R19°(S1) 和 Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{13})$ R14°(S2), 对它们进行结构优化, 则 S1 和 S2 的能量分别为 -18272.449 和 -25581.654 eV. 把 M1 和 M3 分别吸附于 S1 和 S2 的顶位、桥位、fcc 空心位和 hcp 空心位. 吸附高度 h 暂定 0.200 nm. 对这些吸附模型进行结构优化, 计算结果列于表4, 相应的稳定的吸附结构见图8和图9.

表4 BP3S/Au(111) 的能量及结构参数
Table 4. The energies and structural parameters of BP3S/Au(111).

吸附位	E/eV	$\Delta E'/\text{eV}$	h/nm	$\alpha/(^\circ)$	$\beta/(^\circ)$
M1 + S1	-21300.880	0	0.200	100	60
顶位	-21302.391	-1.511	0.244	101	64
桥位	-21302.759	-1.879	0.199	99	65
fcc 空心位	转变为桥位				
hcp 空心位	转变为桥位				
M2 + S2	-28610.109	0	0.200	100	30
顶位	-28611.601	-1.492	0.244	100	36
桥位	-28611.800	-1.691	0.207	99	36
fcc 空心位	转变为桥位				
hcp 空心位	转变为桥位				

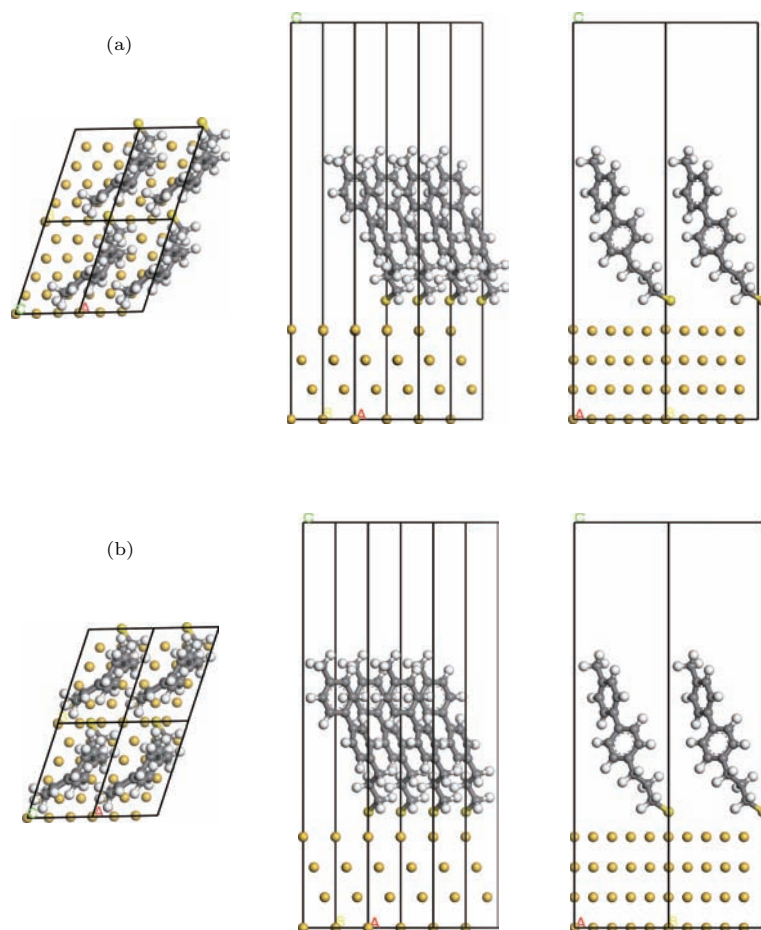

 图8 (网刊彩色) BP3S/Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) 表面 (a) 顶位和 (b) 桥位的吸附结构

 Fig. 8. (color online) The sketch maps of BP3S/Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) in (a) top and (b) bridge sites.

从表4可知, 当BP3S单层膜吸附在Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)时, 稳定结构为顶位和桥位, 而fcc空心位和hcp空心位优化后转变为桥位. 由于在桥位吸附的化学吸附能(-1.879 eV)比在顶位吸附的化学吸附能(-1.511 eV)更低, 因此根据能量我们判定BP3S在Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)吸附时桥位最稳定, 顶位次之. 同理, 当BP3S单层膜吸附在Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$)时, 也是桥位最稳定, 顶位次之, 两个空心位不稳定.

由于硫原子容易得到电子后形成 S^{2-} 离子, 而金原子失去电子后容易形成 Au^+ 离子, 显然一个 S^{2-} 离子与两个 Au^+ 离子(对应为桥位)可形成稳定的吸附结构, 一个 S^{2-} 离子与一个 Au^+ 离子(对应为顶位)可形成较稳定的吸附结构, 但是一个 S^{2-} 离子与三个 Au^+ 离子(对应为两个空心位)较难形成稳定的吸附结构. 这个结论和文献[13]中C6H13S/Au(111)吸附系统类似, 稳定吸附位也是桥位和顶位, 且桥位为顶位更稳定.

比较吸附前后单层膜中BP3S单体的两夹角 α 和 β , 可知吸附后衬底对分子链的结构影响很小(α 角几乎不变), 而对单层膜的结构有一点影响(β 角变化 5° 左右). 这是因为分子链内部单体的相互作用强于分子链之间的相互作用. 这个结论和文献[12]中C6H5S/Pt(100)吸附系统一致. 总之, 吸附前后BP3S单层膜的结构变化很小, 这说明吸附系统的结构参数主要取决于单层膜内的相互作用, 衬底对其的影响不大.

总结BP3S单体在Au(111)表面的吸附过程. 首先BP3SH分子中S—H键断裂形成高对称性且两苯环平面夹角为 35° 的BP3S单体(-3028.330 eV); 然后许多BP3S单体在虚拟Au(111)表面平行排列以范德瓦耳斯力相互作用自组装成稳定的分子链(-3028.401 eV), 分子链与单体的结合能为0.071 eV; 接着许多BP3S分子链在虚拟Au(111)表面平行错位排列以范德瓦耳斯力相互作用自组装成两种稳定的不同覆盖度的

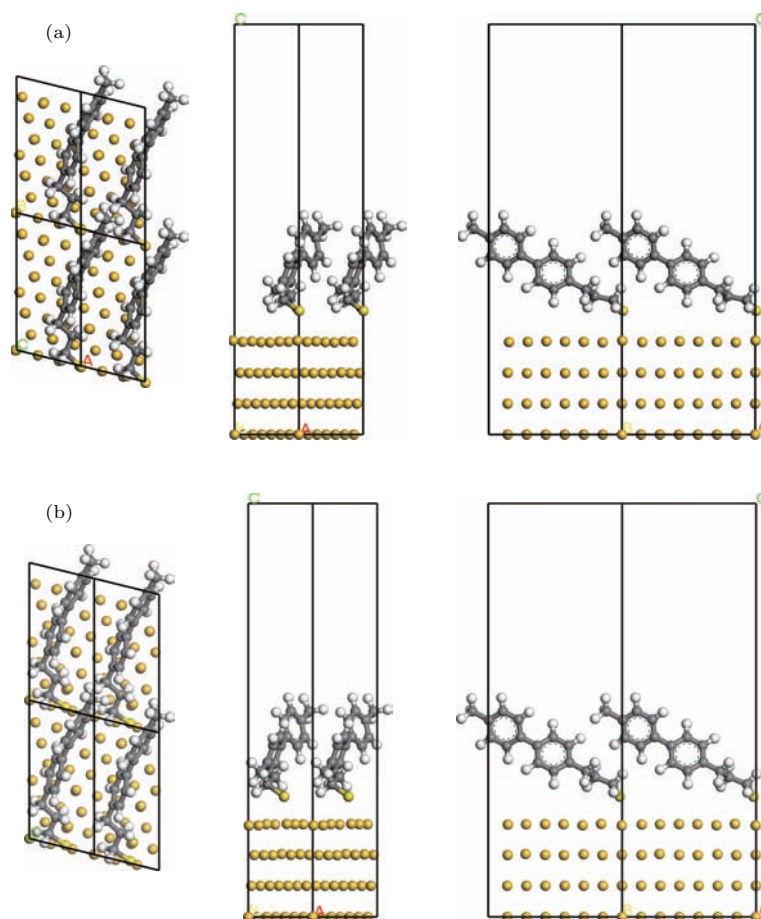


图9 (网刊彩色) BP3S/Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$) 表面 (a) 顶位和 (b) 桥位的吸附结构

Fig. 9. (color online) The sketch maps of BP3S/Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$) in (a) top and (b) bridge sites.

单层膜 (-3028.431 和 -3028.455 eV), 单层膜与分子链的结合能为 0.300 和 0.054 eV; 最后两种单层膜都吸附于 Au(111) 桥位时最稳定, 吸附前后单层膜结构参数几乎不变, 化学能分别为 -1.879 和 -1.691 eV.

4 结 论

利用第一性原理研究了 BP3S 单体、虚拟 Au 表面 BP3S 的分子链和单层膜及 BP3S/Au(111) 吸附系统的原子结构. 计算表明 BP3S 单体呈对称结构, 两苯环夹角为 $35^\circ \pm 10^\circ$. 当 BP3S 单体在虚拟 Au(111) 表面自组装成稳定的单一分子链时, 最佳的相邻分子间距为 0.516 nm, 甲基中的碳与硫的连线几乎垂直分子链轴线 (87°), 分子链与单体的结合能为 0.071 eV. 在虚拟 Au(111) 表面, 稳定的 BP3S 分子链错位排列自组装成两种稳定的单层膜. 在虚拟 Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) 和 Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$) 表面, 分子链与虚拟表面夹角分别为

60° 和 30° , 其结合能分别为 0.101 和 0.125 eV. 可知覆盖度越大, 分子更倾斜于竖直吸附. 把两种稳定的单层膜吸附在 Au(111) 表面的四个吸附位, 发现只有桥位和顶位稳定, hcp 空心位和 fcc 空心位都转变为桥位吸附, 且桥位的吸附能比顶位的低. 比较吸附前后 BP3S 单层膜的结构变化, 可知其变化不大, 这说明吸附系统的结构参数主要取决于单层膜内的相互作用, 衬底对其的影响不大.

参考文献

- [1] Miller C J, Majda M 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 3118
- [2] Laibinis P E, Hickman J J, Wrighton M S, Whitesides G M 1989 *Science* **245** 845
- [3] Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M 1998 *Nature* **394** 868
- [4] Wirth M J, Fairbank R W P, Fatunmbi H O 1997 *Science* **275** 44
- [5] Hu H L, Zhang K, Wang Z X, Wang X P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1430 (in Chinese) [胡海龙, 张琨, 王振兴, 王晓平 2006 物理学报 **55** 1430]

- [6] 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]
- [7] Madueno R, Räsänen M T, Silien C, Buck M 2008 *Nature* **454** 618
- [8] Wu T Q, Zhu P, Wang X Y, Luo H L 2011 *Physica B* **406** 3773
- [9] Wu T Q, Zhu P, Jiao Z W, Wang X Y, Luo H L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **263** 502
- [10] Wu T Q, Wang X Y, Jiao Z W, Luo H L, Zhu P 2014 *Vacuum* **101** 399
- [11] Wu T Q, Cao D, Wang X Y, Jiao Z W, Jiang Z T, Chen M G, Luo H L, Zhu P 2015 *Appl. Surf. Sci.* **339** 1
- [12] Wu T Q, Wang X Y, Zhou H, Luo H L, Jiao Z W, Zhu P 2014 *Appl. Surf. Sci.* **290** 425
- [13] Wu T Q, Cao D, Wang X Y, Jiao Z W, Chen M G, Luo H L, Zhu P 2015 *Appl. Surf. Sci.* **330** 158
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3865
- [15] Guo Z H, Yan X H, Xiao Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 1534
- [16] Florence A J, Bardin J, Johnston B, Shankland N, Griffin T A N, Shankland K 2009 *Z. Kristallogr. Suppl.* **30** 215
- [17] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717

Structure of BP3S monolayer on Au (111)*

Li Bai Wu Tai-Quan[†] Wang Chen-Chao Jiang Ying

(Department of Physics, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 27 July 2016; revised manuscript received 9 August 2016)

Abstract

The first-principle technique is employed to determine the structure of the BP3S monomer, the structures of the molecular chains and monolayers on virtual Au (111), and the atomic structure of BP3S/Au (111) adsorption system. The results show that the BP3S monomer presents a symmetric structure, and the angle between two benzene rings is $35^\circ \pm 10^\circ$. At first, many BP3S monomers are assembled into one stable molecular chain in the virtual Au (111), the distance between the neighbor monomers is 0.516 nm, and the bind energy between the monomer and the molecular chain is 0.071 eV. It is a self-assembly system. Then many molecular chains are assembled into two stable monolayers in the virtual Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) and Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$), and their coverages are 0.20 ML and 0.14 ML, respectively. In the virtual Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) and Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$), the angles between the molecular chains and the virtual surface are 60° and 30° , respectively, and the binding energies between the monomer and two monolayers are 0.101 eV and 0.125 eV, respectively. They are both the self-assembly systems. Finally, two monolayers are adsorbed on the Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) and Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$) at four adsorption sites. The S atom is easy to obtain two electrons and turn into S^{2-} ion, and the Au atom is easy to lose one electron and become Au^+ ion, so the bridge site (two Au^+ ions) is more stable than the top site (one Au^+ ion), while the hcp and fcc hollow sites (three Au^+ ions) are both unstable. In the Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$), the chemisorption energy of the bridge site (-1.879 eV) is lower than that of the top site (-1.511 eV). And in the Au (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{13}$), the chemisorption energy of the bridge site (-1.691 eV) is lower than that of the top site (-1.492 eV). The results are confirmed in the other S-Au adsorption systems, such as the C6H13S/Au (111). A comparison between the structures of the BP3S monolayer before and after being adsorbed on Au (111) clearly shows that the structural parameters of the adsorption system depend mainly on the interaction in the monolayer, and that the contribution of Au (111) to the structure of the monolayer is weak. These results are confirmed in the other self-assembly adsorption systems.

Keywords: BP3SH, monolayer, self-assembly, CASTEP

PACS: 63.20.dk, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.65.216301

* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY13E080007).

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