

Atomic Structure of Self-Assembled BPT Molecular Monolayer*

Miao Shu, Taiquan Wu[#], Yang Zhou, Bing Chen, Jinyi Lin

Department of Physics, China Jiliang University, Hangzhou
Email: [#]buckyballing@hotmail.com

Received: Oct. 10th, 2011; revised: Nov. 19th, 2011; accepted: Nov. 22nd, 2011

Abstract: The first-principle technique has been employed to determine the atom structure of 1,1'-biphenyl-4-thiol (BPT), the molecular chain and the monolayer. CASTEP calculation shows the angle between two benzene planes is 40°. The molecular chain of BPT consists of many parallel and tipsy molecules, and the distance between the neighbor molecules is 0.37 nm. The monolayer of BPT is composed of many parallel and dislocated molecular chains, and the distance between the neighbor molecular chains is 0.66 nm. The energy interval between the monolayer and the single BPT molecule is 0.146 eV, it means the structure of the monolayer is stable. It is a self-assemble system.

Keywords: BPT Molecule; Monolayer; Self-Assemble; CASTEP; First-Principle Theory

二苯硫分子自组装单层膜的原子结构*

舒 淼, 吴太权[#], 周 洋, 陈 冰, 林津伊

中国计量学院理学院物理系, 杭州
Email: [#]buckyballing@hotmail.com

收稿日期: 2011 年 10 月 10 日; 修回日期: 2011 年 11 月 19 日; 录用日期: 2011 年 11 月 22 日

摘 要: 利用第一性原理研究了二苯硫单分子、一维分子链和分子单层膜的原子结构。CASTEP 计算显示二苯硫单分子中两个苯环面的夹角为 40 度。二苯硫一维分子链由一系列略倾斜的二苯硫分子平行组成, 其分子间距为 0.37 nm; 许多分子链平行错位组成二苯硫分子单层膜, 分子链间距为 0.66 nm。二苯硫分子单层膜的能量比单分子的能量低了 0.146 eV, 这说明分子单层膜的结构稳定, 这是一个分子自组装过程。

关键词: 二苯硫分子; 单层膜; 自组装; CASTEP; 第一性原理

1. 引言

自组装单层膜(Self-assembled Monolayers, 简称 SAMs)是近 20 多年来倍受关注的一种新型有机超薄膜^[1], 在许多领域如分子器件、分子生物学、表面材料工程等方面具有广泛的应用前景^[2-9]。由于 SAMs 中分子排列有序, 易于进行物理和化学表征以便调控膜结构和性能的关系, 是研究表面和界面各种复杂现

象(如腐蚀、磨擦、湿润、粘接等)的理想模型。SAMs 是通过分子间及其分子与衬底材料间的相互作用而自发形成的一种热力学稳定、排列规则的分子膜。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华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

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.10904134)、浙江省大学生科技创新项目(No.2010R409023)资助。

[#]通讯作者。

个稳定的自组装分子系统。

目前的分子自组装单层膜体系主要有以下几类：烷基硫醇类、脂肪酸及其衍生物、硅烷类、膦酸盐类等。烷基硫醇类 SAMs 是最早用于自组装的一类体系，在自组装历史上占有极其重要的地位。由于巯基与衬底的强烈化学作用，膜的形成是巯基与金属衬底键合反应与链状分子间力共同作用的结果。由于 S-Au 键的结合强度高，反应条件容易控制，膜高度有序，使得目前 70% 的研究工作都集中在这一体系内。二苯硫 (BPT) 分子式为 $C_{12}H_{10}S$ ，由两个苯环和一个氢硫基组成。BPT/Au 是一个典型的 S-Au 体系，金表面的二苯硫分子自组装膜引起了科研工作者的兴趣^[10]。由于分子自组装膜的原子结构主要由分子间的范德华力决定，衬底对其的影响可忽略不计。因此本文在研究了无衬底时二苯硫分子单层膜中二苯硫分子和一维分子链的原子结构的基础上，确定了分子单层膜的原子结构。

2. 模型参数

CASTEP(Ambridge Sequential Total Energy Package) 是一个基于密度泛函方法的第一性原理的程序。它适合于计算周期性结构，对于非周期性结构一般要将特定的部分作为周期性结构，建立单位晶胞后方可进行计算。由于二苯硫分子无周期性结构，根据 CASTEP 理论，我们需要虚构一个周期性的结构，所以要把二苯硫分子放到一个适合尺寸的长方体里。而二苯硫分子单层膜由于结构排列整齐有序，因此可用一晶胞模拟单层膜。

二苯硫分子单层膜中二苯硫分子的原子结构示意图如图 1 所示，其中硫原子固定于晶胞的原点 O。晶胞的长宽高分别为 $L_{OA} = 1.50 \text{ nm}$ ， $L_{OB} = 0.90 \text{ nm}$ ， $L_{OC} = 2.00 \text{ nm}$ 。本文中通过构建一系列原子结构模型来确定无衬底时二苯硫分子单层膜，即确定图 1 中晶胞的长度 L_{OA} 和宽度 L_{OB} ，以及夹角 $\angle AOB$ 。由于二苯硫分子中存在两个苯环，因此我们先要讨论两苯环是否处于同一个平面，即确定二苯硫分子中的两个苯环面的夹角。在确定二苯硫分子结构的基础上，构建一维分子链，确定分子链中分子的间距。最后构建二苯硫分子单层膜的原子结构，确定分子链间距和分子链平行错位的夹角。

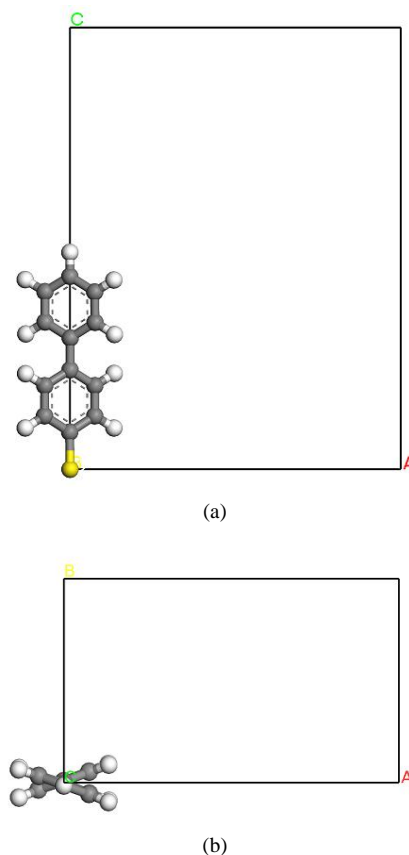


Figure 1. The sketch map of BPT molecule: (a) Side view; (b) Platform

图 1. 二苯硫分子的结构示意图: (a) 侧视图; (b) 俯视图

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(PBE)广义梯度近似(GGA)。核心电子和价电子之间的作用采用超软赝势描述。在计算过程中，为了获得满意的结果我们采用了截止能量为 280 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。对结构模型结构优化过程中 k 点取为精细，即二苯硫分子结构确定中 k 点取 $2 \times 3 \times 1$ ，一维分子链中 k 点从 $2 \times 8 \times 1$ 变化到 $2 \times 3 \times 1$ ，分子单层膜中 k 点取 $4 \times 7 \times 1$ 。所有的计算都采用 Materials Studio 环境下^[11]的 CASTEP 模块^[12-15]。

3. 结果和讨论

3.1. 二苯硫分子的原子结构

在图 1 的基础上，改变二苯硫分子中两个苯环面的夹角 α 构建一系列模型，其中夹角 α 分别从 0 度增

大到 90 度。在精细精度下对这些模型进行结构优化计算。图 2、3 分别为夹角为 40 度时二苯硫分子在计算过程中能量变化曲线和三个参数(能量变化、最大位移和最大作用力)的收敛变化曲线。计算过程中,分子的总能量通常是由较大逐渐减小,随后趋于平缓。而当最大作用力小于我们设定的要求(如 0.003 eV/nm)时,系统认定该结构模型稳定。计算前后两苯环的夹

角变化及其对应的能量如表 1 和图 4 所示。CASTEP 计算显示:优化计算后的二苯硫分子只能取一些特定的值,即有些苯环面夹角不稳定,有些夹角稳定,显然当两苯环平面的夹角为 40 ± 10 度时,二苯硫分子的能量最低(-2291.372 eV),此时所对应的原子结构最稳定。表 1 和图 4 说明二苯硫分子中两苯环不共面,其苯环面的夹角为 40 度。

CASTEP Geometry Optimization

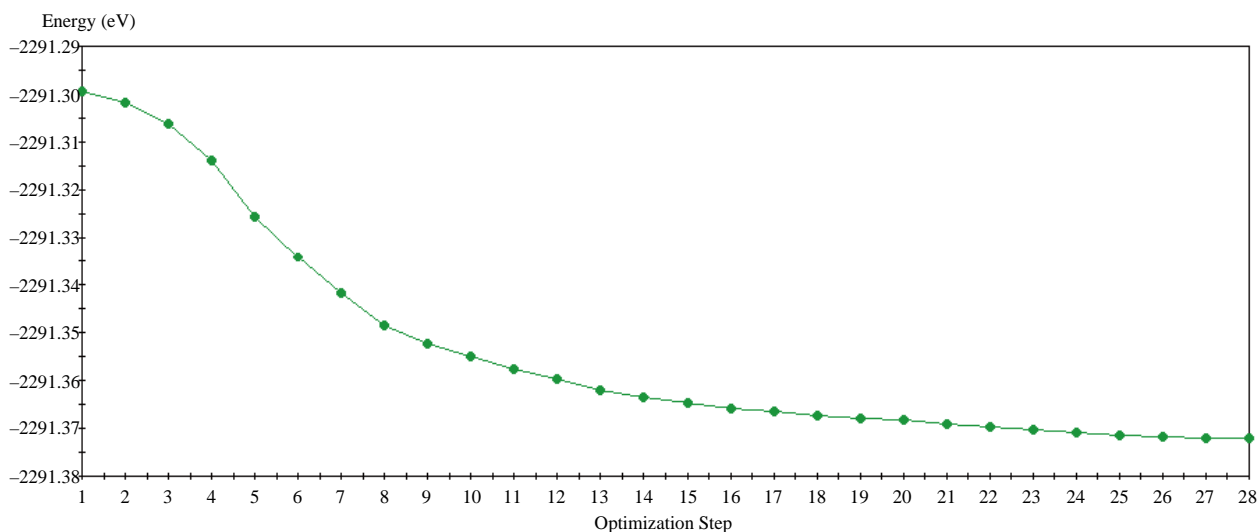


Figure 2. The curve of energy of BPT molecule in the structural optimization
图 2. 二苯硫分子结构优化的能量变化曲线

CASTEP Optimization Convergence

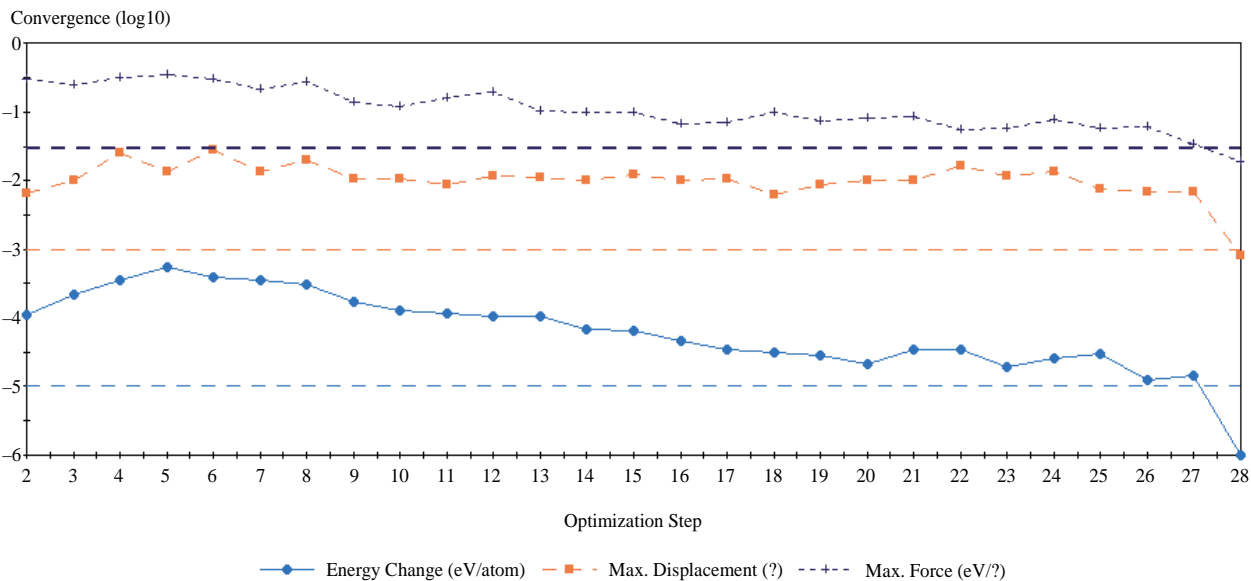


Figure 3. The curve of convergence of BPT molecule in the structural optimization
图 3. 二苯硫分子结构优化收敛参数变化曲线

Table 1. The energy of BPT molecule in different angles
表 1. 不同苯环面夹角下二苯硫分子的能量

初始夹角 $\alpha/^\circ$	最终夹角 $\alpha/^\circ$	能量 E/eV
0	0	-2291.280
10	14	-2291.278
20	30	-2291.362
30	30	-2291.362
40	40	-2291.372
50	50	-2291.363
60	50	-2291.363
70	73	-2291.243
80	73	-2291.243
90	87	-2291.183

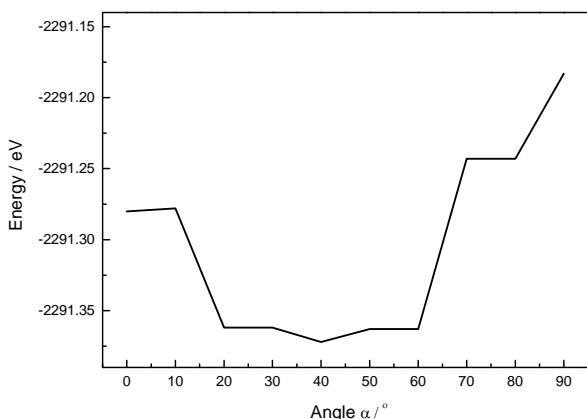


Figure 4. The energy of BPT molecule in different angles
图 4. 不同苯环面夹角下二苯硫分子的能量

3.2. 二苯硫一维分子链的原子结构

在确定二苯硫分子原子结构的基础上，构建一系列由平行的二苯硫分子组成的一维分子链结构模型(见图 5)，其分子链中分子与分子的间距 D 从 0.32 nm 增大到 0.90 nm，在精细精度下对这些模型进行结构优化计算，其计算结果如表 2 所示，对应的曲线如图 6 所示。CASTEP 计算显示随着一维分子链的分子间距的增大，一维分子链的能量先减小后增大，当分子间距为 0.37 ± 0.02 nm，一维分子链的能量最低(-2291.551 eV)，比二苯硫单分子的能量(-2291.372 eV)低了 0.179 eV。因此我们可得出结论，二苯硫分子可自发形成稳定的一维分子链。

在上述计算的二苯硫一维分子链中，二苯硫分子处于平行状态，为了进一步确定其分子链的结构，我们改变一维分子链中分子与分子链法线(沿晶胞的 OA 方向)的夹角 β ，从 90 度减小到 80 度，同时改变分子间距 D ，从 0.35 nm 增大到 0.39 nm，构建一系列模型对其进行结构优化计算。计算结果见表 3，相应的曲

线图见图 7。由图 7 显然当分子与分子链法线夹角为 85 ± 2 度，分子间距为 0.37 ± 0.01 nm 时，一维二苯硫分子链的能量最低(-2291.598 eV)，比平行状态时分子链的最低能量(-2291.551 eV)还低 0.047 eV，故可判断此时其分子结构更稳定。即分子链中二苯硫分子和分子链的法线有一定的倾斜。

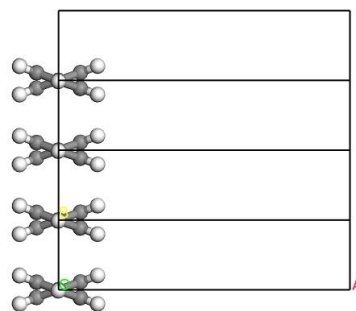


Figure 5. The sketch map of BPT molecular chain
图 5. 二苯硫一维分子链的结构示意图

Table 2. The energy of BPT molecular chain in different distances
表 2. 不同间距下二苯硫一维分子链的能量

分子间距 D/nm	能量 E/eV
0.32	-2291.275
0.34	-2291.456
0.36	-2291.551
0.38	-2291.530
0.40	-2291.523
0.42	-2291.426
0.44	-2291.405
0.46	-2291.398
0.48	-2291.399
0.50	-2291.405
0.52	-2291.369
0.60	-2291.359
0.70	-2291.348
0.80	-2291.369
0.90	-2291.372

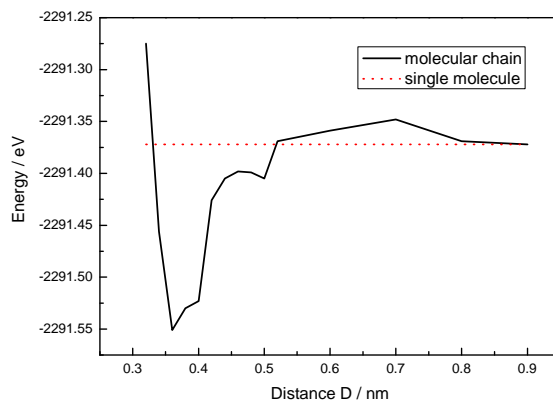


Figure 6. The energy of BPT molecular chain in different distances, the dotted line represents the energy of the single molecule
图 6. 二苯硫一维分子链随分子间距变化的能量曲线 虚线为单分子能量

Table 3. The energy of BPT molecular chain in different angles and distances

表 3. 不同夹角和不同分子间距下一维二苯硫分子链的能量

分子间距 D/nm	分子与分子链法线夹角 $\beta/^\circ$		
	90	85	80
0.35	-2291.507	-2291.526	-2291.493
0.36	-2291.551	-2291.572	-2291.537
0.37	-2291.579	-2291.598	-2291.522
0.38	-2291.530	-2291.526	-2291.500
0.39	-2291.508	-2291.506	-2291.479

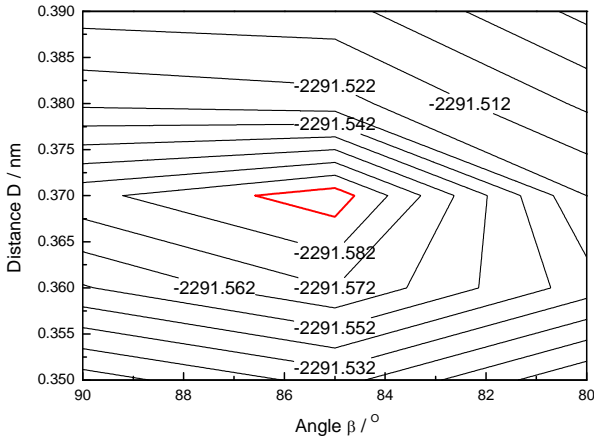


Figure 7. The contour plot of the energy of BPT molecular chain
图 7. 一维二苯硫分子链的能量曲线

3.3. 二苯硫分子单层膜的原子结构

在一维分子链的基础上，我们构建了一系列分子单层膜，其中分子链的间距 d 从 0.60 nm 增大到 0.72 nm，分子链错位倾角 γ 从 90 度减小到 75 度。其结构示意图如图 8 所示。其结构优化的结果列于表 4，对应的曲线见图 9。由图可得当分子链错位倾角为 86 ± 2 度，分子链间距为 0.66 ± 0.01 nm 时，二苯硫分子单层膜的能量最低(-2291.536 eV)，比一维分子链的能量(-2291.598 eV)高，这说明分子链之间具有排斥性，但是该能量比二苯硫单分子的能量(-2291.372 eV)低 0.164 eV，这说明二苯硫分子单层膜是稳定的。二苯硫分子能通过自组装形成分子单层膜。这是一个自组装过程。一维分子链的引入是为了研究单层膜的方便，现实实验中是否形成一维分子链还有待进一步的研究。由于只考虑分子竖直吸附且无衬底，因此该单层膜参数只有分子之间的排列紧密度。这些数据一般较难从实验中获得。实验中容易测量的是分子和衬底的倾角及分子单层膜厚度。由计算结果可知，当二苯硫分子单层膜竖直吸附于表面时，单层膜厚度为

0.98 nm，和文献[10]中数据(约为 1.0 nm)吻合。文献[14,15]中我们利用第一性原理获得了无衬底时 N_2O 单层膜和多层膜结构参数，这说明利用 CASTEP 计算系统总能量进而确定其结构模型是个可靠且可行的方法。

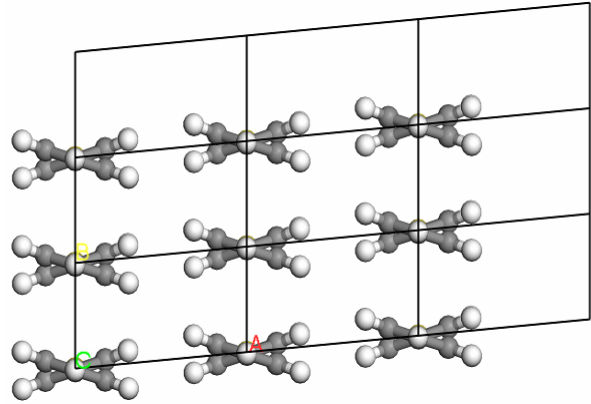


Figure 8. The sketch map of BPT monolayer
图 8. 二苯硫分子单层膜原子结构示意图

Table 4. The energy of BPT monolayer in different angles and distances

表 4. 不同夹角和不同分子间距下二苯硫分子单层膜的能量

分子链分子间距/nm	分子链错位倾角 $\gamma/^\circ$			
	90	85	80	75
0.60	-2291.408	-2291.469	-2291.432	-2291.334
0.62	-2291.489	-2291.495	-2291.430	-2291.399
0.64	-2291.472	-2291.503	-2291.459	-2291.464
0.66	-2291.515	-2291.536	-2291.487	-2291.495
0.68	-2291.474	-2291.475	-2291.483	-2291.479
0.70	-2291.466	-2291.486	-2291.478	-2291.482
0.72	-2291.477	-2291.481	-2291.453	-2291.470

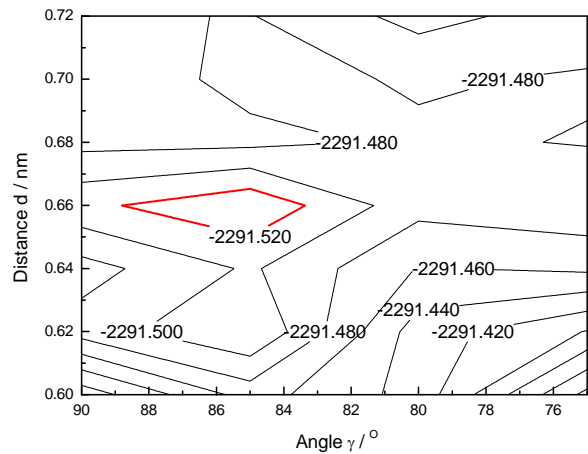


Figure 9. The contour plot of the energy of BPT monolayer
图 9. 二苯硫分子单层膜的能量曲线

4. 结论

利用第一性原理研究了二苯硫单分子、一维分子链和分子单层膜的原子结构。CASTEP 计算显示二苯硫单分子中两个苯环不共面, 两个苯环面的夹角为 40 ± 10 度。二苯硫一维分子链由一系列略倾斜(分子与分子链法线夹角为 85 ± 2 度)的二苯硫分子组成, 其分子间距为 0.37 ± 0.01 nm; 许多分子链平行错位(分子链错位倾角为 86 ± 2 度)组成二苯硫分子单层膜, 分子链间距为 0.66 ± 0.01 nm。比较二苯硫单分子的能量(-2291.372 eV), 一维分子链的能量(-2291.598 eV)和分子单层膜的能量(-2291.532 eV), 得知二苯硫分子可自发组成一维分子链和分子单层膜。这是一个分子自组装过程。二苯硫分子单层膜的厚度与实验数据吻合。

参考文献 (References)

- [1] C. J. Miller, M. Majda. Microporous aluminum oxide films at electrodes. 3. Lateral electron transport in self-assembled monolayers of N-methyl-N'-octadecyl-4,4'-bipyridinium chloride. *Journal of American Chemistry Society*, 1986, 108(11): 3118-3120.
- [2] R. Madueno, M. T. Raisanen, C. Silien and M. Buck. Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembled monolayers. *Nature*, 2008, 454(7204): 618-621.
- [3] K. Bierbaum, M. Kinzler, Ch. Woell, M. Grunze, G. Haehner, S. Heid and F. Effenberger. A near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy study of the film properties of self-assembled monolayers of organosilanes on oxidized Si(100). *Langmuir*, 1995, 11(2): 512-518.
- [4] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. E. M. Zharnikov and M. Grunze. Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver. *Langmuir*, 2001, 17(8): 2408-2415.
- [5] V. Arima, E. Fabiano, R. I. R. Blyth, F. D. Sala, F. Matino, J. Thompson, R. Cingolani and R. Rinaldi. Self-assembled monolayers of cobalt(II)-(4-tert-butylphenyl)-porphyrins: The influence of the electronic dipole on scanning tunneling microscopy images. *Journal of American Chemistry Society*, 2004, 126(51): 16951-16958.
- [6] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, J. D. E. T. Wilton-Ely, M. Zharnikov and C. Wöll. Competition as a design concept: Polymorphism in self-assembled monolayers of biphenyl-based thiols. *Journal of American Chemistry Society*, 2006, 128(421): 13868-13878.
- [7] L. Hallmann, A. Bashir, T. Strunskus, R. Adelung, V. Staemmler, Ch. Woll and F. Tuzcek. Surface-transfer doping of organic semiconductors using functionalized self-assembled monolayers. *Langmuir*, 2008, 24(11): 5726-5733.
- [8] C. Shen, M. Haryono, A. Grohmann, M. Buck, T. Weidner, N. Ballav and M. Zharnikov. Crystallographic and electronic structure of self-assembled DIP monolayers on Au(111) substrates. *Langmuir*, 2008, 24(22): 12883-12891.
- [9] S. Watcharinyanon, E. Moons and L. S. O. Johansson. Mixed self-assembled monolayers of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: Surface structure and work function. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(5): 1972-1979.
- [10] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing and A. Terfort. Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver. *Langmuir*, 2001, 17(8): 2408-2415.
- [11] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [12] Z. H. Guo, X. H. Yan and Y. Xiao. Dissociation of methane on the surface of charged defective carbon nanotubes. *Physics Letters A*, 2010, 374(13-14): 1534-1538.
- [13] A. J. Florence, J. Bardin, B. Johnston, N. Shankland, T. A. N. Griffin and K. Shankland. Structure determination from powder data: Mogul and CASTEP. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 2009, 30: 215-220.
- [14] T. Q. Wu, P. Zhu, H. L. Luo and X. Y. Wang. The characteristics of self-assemble N₂O monolayer. *Physics Letters A*, 2010, 374(34): 3460-3463.
- [15] T. Q. Wu, P. Zhu, X. Y. Wang and H. L. Luo. The structure of self-assemble N₂O multilayer. *Physica B*, 2011, 406(20): 3773-3776.