

分子和金表面相互作用的第一性原理研究*

李红海, 李英德, 王彦华, 王传奎¹⁾

(山东师范大学物理系, 山东 烟台 250014)

摘要: 从第一性原理出发利用密度泛函理论研究了 4, 4'-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.

关键词: 化学吸附; 分子电子学; 相互作用能常数

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

1 引言

Bumm 等^[1]利用 STM 作为一个电极测量了一个有机分子的电导, 该有机分子的一端化学吸附于作为另一个电极的金表面上, 测量结果表明该分子具有良好的导电特性. Reed 等^[2]则采用两电极法第一次直接测量了一有机分子($C_6H_4S_2$)的电流-电压曲线, 此时分子两端分别化学吸附于金表面上. 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. 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.

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 GAUSS- IAN98 程序包上运行. 计算方法采用杂化的密度泛函理论(B3LYP)^[3], 选 LanL2DZ 作为基矢.

在本工作中, 选 3 个金原子组成原子团来模拟金(111)面. 3 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 2.88 Å. 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, 根据他人的工作^[4,5]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, 4'-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, 硫原子的平衡位置位于三角形中心的上方. 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. 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. 其次固定该位置重新优化由分子和 3 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, 分析了自由分子和扩展分子的分子轨道.

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 $S-C_{12}H_8-SH$ 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性质. 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 $HS-C_{12}H_8-SH$ 的优化结构表明, S—C 键长为 1.73 Å, C1—C2 和 C1—C6 键长为 1.45 Å, 而 C2—C3 键长为 1.38 Å, 两个苯环相连 C—C

收稿日期: 2002 - 03 - 05; 修改日期: 2002 - 04 - 08

* 基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Y2000A03); 山东省优秀中青年科学家奖励基金(1998)资助项目
作者简介: 李红海(1977-), 男(汉族), 山东潍坊人, 研究生, 从事原子分子物理研究.

1) 联系人地址: 0531-2966892, ckwang@Sdnu.edu.cn.

键长为 1.43 Å, 其他对应的 C—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, 理论计算也证实了这一点^[6]. 我们计算得硫原子和金表面的优化距离为 2.5 Å. 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, C1—C2 和 C1—C6 键长变为 1.41 Å, 而 C2—C3 键长变为 1.39 Å. 两个苯环相连的 C—C 键长变为 1.47 Å, 靠近金表面的 S—C 键长变为 1.80 Å. 和自由分子相比, S—C 键长变化最大, 可见分子吸附到金上后对 S—C 键长的影响是很大的.

图 1 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, 长横线)和最低的未占据分子轨道(LUMO, 短横线)附近的能级. 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, 其它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. 同时当电子在这些轨道上输运时, 我们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 HOMO-10 和 HOMO-11 中, 轨道亦完全局域于 π 体系中, 它们对分子电流的贡献亦很小.

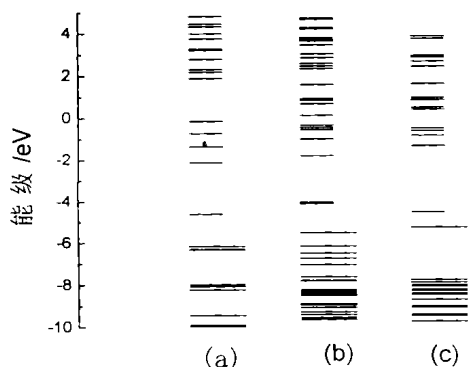


图 1 由从头计算给出的能级结构

(a) 分子, (b) 扩展分子, (c) 金原子团.

表 1 扩展分子中各部分占总分子轨道的百分数

轨道	3Au	S1	S2	分子	体系
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

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. 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. 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, HOMO-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 反馈电子给金原子团的 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.

金原子团的 HOMO($E_{01} = -5.254$ eV)和分子(S-C₁₂H₈-SH)的 LUMO($E_{02} = -4.624$ eV)相互作用后分裂为两个能级^[7]. 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(S-C₁₂H₈-SH)从很远处靠近金表面, 直至达到平衡距离 2.5 Å. 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 $E_1 = -5.524$ eV 和 $E_2 = -4.107$ eV. 其相互作用能常数为

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

参 考 文 献:

- [1] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, *et al.* Are Single Molecular Wires Conducting? [J]. Science, 1996, **271**: 1 705.
- [2] Reed M A, Zhou C, Muller C J, *et al.* Conductance of a Molecule Junction[J]. Science, 1997, **278**(10): 252.
- [3] Economou E N. Green's Functions in Quantum Physics[M]. Berlin: Springer press, 1990.
- [4] Yaliraki S N, Roitberg A E, Gonzalez C, *et al.* The Injecting Energy at Molecule/Metal Interface: Implications for conductance of molecular junctions from an *ab initio* molecular description[J]. J Chem Phys, 1999, **111**(15): 6 997.
- [5] Hall L E, Reimers J R, Hush N S, *et al.* Formalism, Analytical model, and a Priori Green's-function-based Calculations of the Current-voltage Characteristics of Molecular Wires[J]. J Chem Phys, 2000, **112**(3): 1 510.
- [6] Sellers H, Ulman A, Shnidman Y, *et al.* Structure and Binding of Alkyl Thioliates on Gold and Silver Surfaces: Implications for self-assembly [J]. J Am Chem Soc, 1993, **115**: 9 389.
- [7] Wang C K, Fu Y, Luo Y. A Quantum Chemistry Approach for Current-voltage Characterization of Molecular Junctions [J]. Phys Chem Chem Phys, 2001, **3**: 5 017.

First-principles Study of Interaction between Molecules and a Gold Surface*

LI Hong-hai, LI Ying-de, WANG Yan-hua, WANG Chuan-kui

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

Abstract: By using density functional theory, we have investigated the interaction between a thiol-phenyl molecule (4-4'-dimercaptodibenzene) and a gold surface. The frontier orbit theory and the perturbation theory are also employed to determine quantitatively the constant of interaction energy. The results show that the bonding between the sulfur atom and the gold atoms corresponds mainly to the covalent bond and some molecular orbits are extended over the molecule and gold cluster which certainly give channels for the charge transport. While the other molecular orbits are localized, charge transport can take place by tunnel mechanism.

Key words: chemisorption; molecular electronics; constant of interaction energy

* **Foundation item:** Shandong Science Foundation(Y2000A03) and Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation(1998)