

## 알칸싸이올 이징 모형의 자기 조립 단분자층 시뮬레이션 응용

변기상 · 송승민 · 장준경\*  
부산대학교 나노에너지공학과  
(접수 2020. 8. 21; 게재확정 2020. 10. 5)

### Ising Model of Alkanethiol and Its Application to Simulation of a Self-Assembled Monolayer

Kisang Byun, Sung Min Song, and Joonkyung Jang\*

Department of Nanoenergy Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea.

\*E-mail: jkjang@pusan.ac.kr

(Received August 21, 2020; Accepted October 5, 2020)

**요 약.** 금 표면 위에서 알칸싸이올 분자가 자기조립을 통해 단분자층을 만들 때 싸이올기가 화학 흡착을 못하고 알킬기가 물리 흡착을 하는 결함이 생길 수 있다. 이러한 결함은 열적 어닐링 과정으로 제거할 수 있음이 알려져 있다. 우리는 알칸싸이올 분자에 대한 이징 모형을 제시하고 단분자층 어닐링 과정의 몬테카를로 시뮬레이션에 적용하였다. 새로운 이징 모형은 선행 분자 동역학 시뮬레이션에서 나타난 어닐링을 통한 단분자층의 결함 제거를 성공적으로 재현할 수 있었다.

**주제어:** 자기 조립 단분자층, 알칸싸이올, 몬테카를로 시뮬레이션, 이징 모형

**ABSTRACT.** In the self-assembled monolayer (SAM) of alkanethiol formed on a gold surface, some molecules fail to chemisorb with their terminal alkyl groups physisorbed. The previous molecular dynamics (MD) simulation showed that these defects can be cured by thermal annealing. Herein, we present a simple Ising model of alkanethiol. The Monte Carlo simulation based on the present model reproduced the essential features of the annealing of SAM observed in the MD simulation.

**Key words:** Self-assembled monolayer, Alkanethiol, Monte-Carlo simulation, Ising model

## 서 론

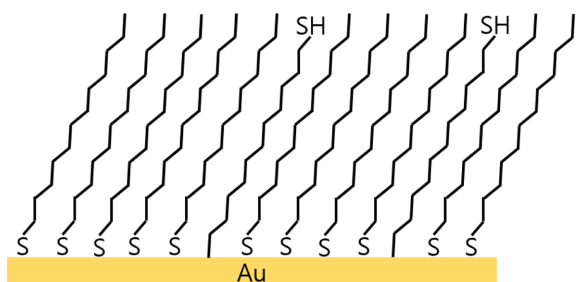
자기 조립 단분자층(self-assembled monolayer; SAM)이란 유기 분자들이 표면에 자발적으로 조밀하게 정렬하여 형성되는 단분자층을 말한다.<sup>1</sup>

분자들이 조밀하게 응집되고 방향이 정렬된 구조 때문에 SAM은 금속, 금속 산화물, 반도체 등의 계면 성질을 조절하는 목적으로 사용된다. 또한 SAM은 기능성 나노 물질, 바이오 센서, 혹은 분자 일렉트로닉스 등 다양한 응용 분야에서 활용되고 있다.<sup>2-5</sup>

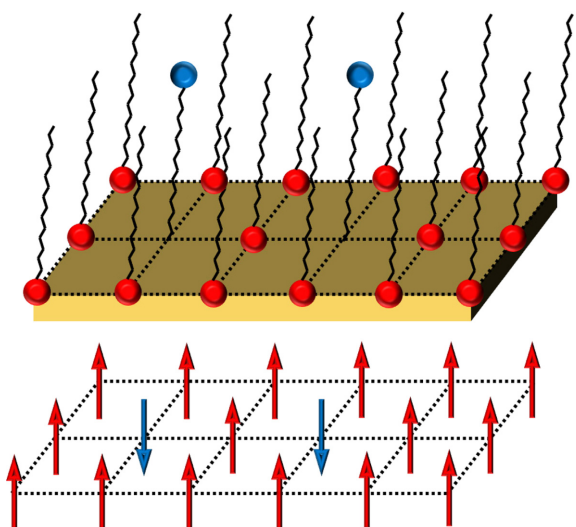
금 표면에 알칸싸이올 (alkanethiol) SAM은 보통 미세 접촉 인쇄(micro-contact printing) 공정을 통해 만들어진다. 이러한 공정에서는 알칸싸이올 분자들이 스탬프(stamp)로부터 확산(diffusion) 운동을 통해 표면으로 이동하여 SAM을 형성한다. 확산 과정에서 대부분의 알칸싸이올 분자들의 싸이올(thiol)기가 금 표면에 화학 흡착(chemisorption)을 하지만 일부 분자의 방향이 거꾸로 되어 알킬(alkyl)기가 표면과 물리 흡착(physisorption)을 하는 결함이 생긴다

(Fig. 1).<sup>6,7</sup> SAM의 안정성을 떨어뜨리는 이러한 결함들은 열적 어닐링(thermal annealing) 과정을 통해 제거할 수 있다고 알려져 있다.<sup>8,9</sup> 선행 분자 동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션에서 어닐링 과정을 통해 거꾸로 서 있는 분자들이 직립하여 화학 흡착을 하여 이러한 결점을 제거할 수 있다는 것이 발견되었다.<sup>10</sup>

선행 MD 시뮬레이션은 복잡한 힘장(force field) 때문에 많은 계산 시간을 필요로 하므로 나노미터 크기의 SAM을 연구하는데만 제한되었다. 그러나 실제 SAM은 많은 경우 마이크로 미터 이상의 크기를 가진다. 그러므로 큰 스케일의 SAM을 시뮬레이션 할 수 있는 알칸싸이올에 대한 간단한 모형이 필요하다. 이러한 관점에서 우리는 싸이올기가 화학 흡착을 하는 분자와 방향이 거꾸로 되어 알킬기가 물리 흡착을 하는 분자를 각각 +1 과 -1의 스핀(spin)으로 근사하는 이징(Ising) 모형<sup>12</sup>을 제안하고자 한다: SAM을 2차원 격자에 존재하는 스핀들의 집합체로 가정하고 각 스핀은 주변의 최근접 이웃(nearest neighbor) 스핀들과 반데르발스(van der Waals) 인력을 느끼고 추가로



**Figure 1.** 금 표면의 알칸싸이올 SAM: 분자들이 대부분 직립하여 금과 화학 흡착을 하나 일부 분자의 방향이 거꾸로 되어 싸이올기 대신 알킬기가 물리 흡착을 하는 결함이 발생할 수 있다. 그림과 같이 알칸싸이올 분자가 화학 흡착을 하는 경우에 싸이올 (SH)기의 수소가 환원되어 없어지게 된다.<sup>11</sup>



**Figure 2.** 알칸 싸이올 SAM (위)에 대한 이징 모형 (아래). 알칸 싸이올 분자를 +1 혹은 -1 값을 가진 스핀으로 근사한다. 싸이올기 (위 그림에서 구로 표시)가 화학 흡착한 경우 +1의 스핀 (아래 그림에서 위쪽을 향함)을 가지고, 방향이 거꾸로 되어 알킬기가 물리 흡착한 경우 -1의 스핀 (아래 그림에서 아래쪽을 향함)을 가진다고 가정한다.

스핀은 +1 혹은 -1이냐에 따라 표면과 다른 세기의 흡착(화학 혹은 물리 흡착)을 한다고 가정하는 모형이다(Fig. 2 참조).<sup>12</sup> 우리는 이러한 이징 모형을 이용하여 SAM의 어닐링 과정을 몬테카를로(Monte Carlo, MC) 시뮬레이션하였다. 새로운 이징 모형을 이용한 MC시뮬레이션은 선행 MD 시뮬레이션의 주요 특징을 잘 묘사할 수 있음을 발견하였다.

### 시뮬레이션 방법

이징 모형에서는  $N$ 개의 알칸싸이올 분자로 이루어진 SAM의 에너지  $H$ 는 식 (1)로 주어진다.

$$H = -\epsilon \sum_i \sum_{j>i}^N |\sigma_i \sigma_j| - h \sum_{i(\sigma_i=1)}^N \sigma_i \quad (1)$$

$\sigma_i$ 는  $i$ 번째 스핀을 나타내며 +1이면 알칸싸이올 분자가 표면에서 직립하여 싸이올기가 화학 흡착을 하는 안정한 상태이며 -1이면 분자의 방향이 거꾸로 되어 알킬기가 물리 흡착을 하는 불안정한 상태를 나타낸다. 스핀 방향에 따른 표면 흡착 에너지는 (1)의 두번째 항으로 주어지며 스핀이 +1일 때만  $-h$ 값을 가진다.  $\epsilon$ 는 각 스핀 당 4개의 최근접 이웃 스핀들 사이에 작용하는 반데르발스 인력을 나타낸다. 식 (1)의 우변의 첫번째 항은 최근접 이웃쌍에 대해서만 적용되는 것이며  $(\sigma_i, \sigma_j)$ 의 4가지 조합, (+1, +1), (+1, -1), (-1, +1), (-1, -1) 모두 동일한 값을 가진다. 이는 분자간 반데르발스 인력은 분자의 방향에 상관없이 동일하다는 가정에 바탕을 둔 것이다.

MC 시뮬레이션에서는 2차원 정방형 격자(square lattice) 위에 무작위로 (+1과 -1의 스핀이 동일한 비율로) 설정된 200개의 스핀을 초기 상태로 사용하였다. MC 시뮬레이션은 주어진 온도  $T$ 에서 스핀 당 100,000번의 MC 움직임(MC move)을 수행하였다. MC 움직임은 주어진 스핀의 부호를 반대로 뒤집고(+1→-1 혹은 -1→+1) 스핀의 격자점 위치를 최근접 이웃 격자 점들 중 하나로 이동시키는 랜덤 워크(random walk)<sup>13</sup>의 두가지 시도를 순차적으로 수행하는 것을 말한다. 스핀의 부호를 반대로 뒤집는 시도는 스핀의 최근접 이웃이 4개가 존재하는 경우에는 허용되지 않았다. 이는 선행 분자 동역학 시뮬레이션에서 최근접 이웃 분자들이 4개가 존재할 경우 알칸싸이올 분자가 뒤집히는데 필요한 빈 공간이 없어서 뒤집히기 힘들다는 결과를 반영한 것이다.<sup>10</sup> 우리는 이러한 MC 움직임을 하는데 수반되는 에너지 변화  $\Delta H$ 를 구하여 메트로폴리스(Metropolis) 알고리즘에 따라 MC 움직임을  $e^{-\Delta H/k_B T}$  ( $k_B$ =볼츠만 상수)의 확률로 수용(accept)하였다.<sup>14</sup> 어닐링 과정은  $T=300$  K에서 400 K 까지 온도를 20 K 씩 올리면서 각 온도에서 MC 시뮬레이션을 수행하였다. 이후 온도를 400 K에서 300 K로 20 K 씩 낮추면서 각 온도에서 MC 시뮬레이션을 수행하여 어닐링 과정을 완성하였다.

MC 시뮬레이션에서는  $\epsilon$ 을 1.6 kcal/mol 로 설정하였다. 기존 문헌<sup>15</sup>에서  $\text{CH}_2$  와  $\text{CH}_3$ 의 반데르발스 인력은 각각 0.12 kcal/mol와 0.18 kcal/mol 이므로  $\epsilon$ 은 약 10개의 탄소 원자로 이루어진 알칸싸이올에 해당한다고 볼 수 있다.  $h$ 는 문헌<sup>15</sup>에 보고된 싸이올 기와 금의 화학 흡착 에너지인 8.763 kcal/mol로 설정하였다.

### 결과 및 고찰

Figure 3은 어닐링 과정에서 온도의 변화에 따른 SAM의

구조 변화를 나타낸 것이다. 상대적으로 안정(스핀=+1)하고 불안정(스핀=-1)한 상태의 분자들은 각각 진한 파랑색과 흰색 점들로 표시하였다. 초기 SAM (a) 약 50% 결합(스핀=-1)을 가졌다. (b)-(l)은 주어진 온도에서 스핀 당 100,000 회의 MC 움직임을 수행한 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다. 온도는 300 K (b)에서부터 20 K 씩 올려서 400 K (g) 까지 단계적으로 올린 다음, 온도를 20 K 씩 낮추어 300 K (l)로 다시 낮추었다.

(a)와 (b)그림을 비교해보면 300 K에서도 결합(스핀=-1)들이 상당히 줄어들어 있는 것을 볼 수 있다. 온도가 300 K에서 증가함에 따라 결합의 개수가 점차 줄어들어 온도가 400 K (g)에 다다르면 하얀색 점들이 없어지는 것을 볼 수 있다. 어닐링의 가열 과정(b-g)에서는 온도의 증가로 인해 분자의 확산 운동도 활발해져서 SAM에서 분리되어 빈 표면으로 흩어진 분자들도 볼 수 있다. 그러나 대부분의 분자들은 분자간 반데르발스 인력 때문에 SAM 본체에 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 온도 증가로 인한 열적 요동으로 인해 SAM의 가장자리가 원형이 아닌 상당히 불규칙한 모양을 가지는 것도 볼 수 있다.

SAM의 가열을 통한 결합의 치유를 이해하기 위해서 온도가 높으면 분자들의 운동에너지가 커지므로 조밀하게 붙어있던 SAM내의 분자간의 간격이 넓어지는 것을 주목할 필요가 있다. 그 결과로 방향이 거꾸로인 상태로 주변의 분자들 틈에 끼여 있던 분자들이 쉽게 방향을 뒤집어서 직립하여 표면과 화학 흡착을 할 수 있게 되어 SAM의 결합이 없어지는 것이다.

SAM의 냉각 과정 (i-l)에서는 400 K 로 가열된 SAM의 온도가 20 K씩 낮아져서 300 K로 되면서 결합의 개수는 조금씩 줄어들고 SAM의 구조가 원형에 가까운 조밀한 구조로 변화함을 알 수 있다. 이는 낮은 온도로 인해 분자

들의 열적 요동 운동이 줄어들어 분자간 거리가 감소하고 SAM의 구조 또한 조밀하고 원형에 가까운 것으로 변한다고 해석할 수 있다.

Figure 4는 Fig. 3에 나타난 어닐링 과정에서 SAM의 안정한 분자(스핀=+1)들의 비율을 정량적으로 보여준다. 초기상태(a)에서 안정된 분자의 비율은 50% 이었으나 MC 시뮬레이션 후 안정한 분자의 비율은 온도가 300 K부터 400 K로 증가하면서 57.5%, 63.5%, 67.7%, 74.3%, 78.1%, 82.8%로 꾸준히 증가하였다. 온도가 증가하면 SAM이 확장되고 이로 인해 직립한 분자들 사이에 끼여 거꾸로 서 있던 분자들이 충분한 에너지와 공간을 확보하여 안정한 상태로 직립하기 때문이다. 이후 냉각과정을 통해 온도가 다시 300 K로 낮아짐에 따라 안정된 분자 비율은 86.0%, 88.0%, 89.3%, 90.7%, 92.0%로 조금 증가하는 경향을 보였다. 400 K에서 온도가 내려가는 과정에서는 여전히 불안정한 상태의 분자들이 직립하여 화학 흡착을 하는 안정한

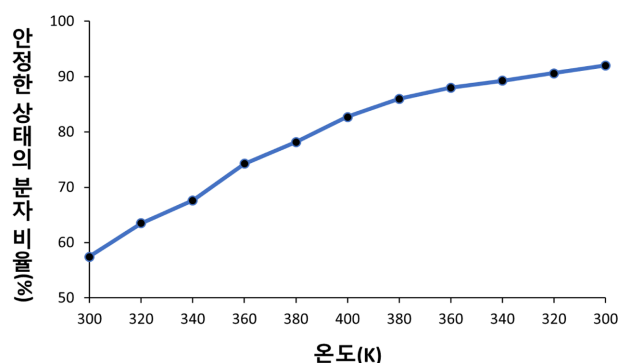


Figure 4. SAM의 어닐링 과정에서 온도 대 안정한 상태(스핀=+1)의 분자 비율. 점들을 잇는 선은 데이터의 경향성을 보기 위해 사용되었다.

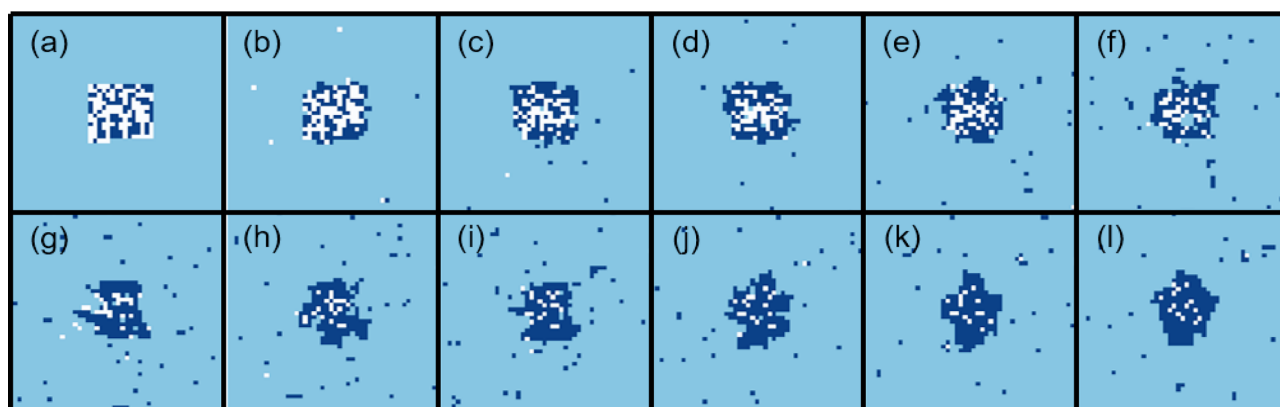
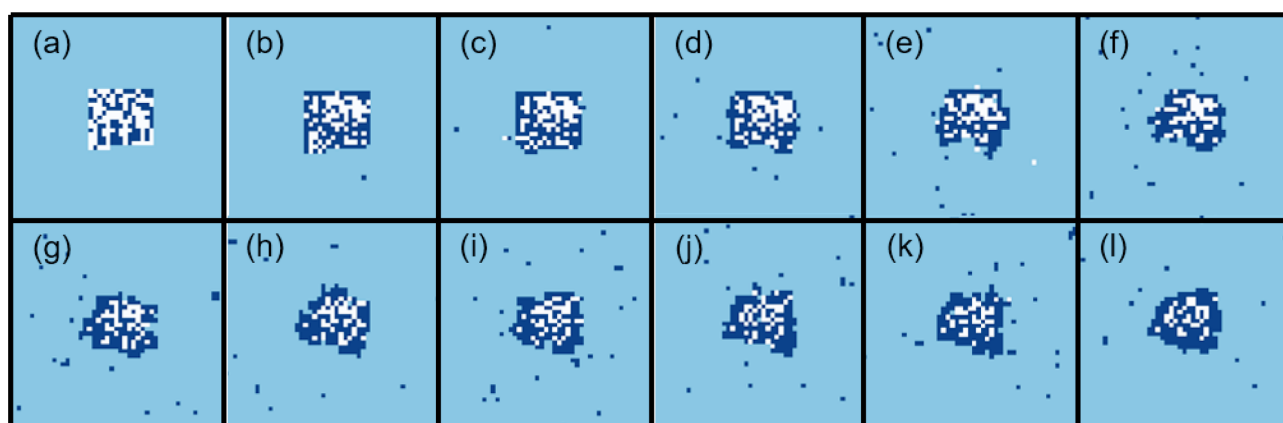


Figure 3. 어닐링을 통한 SAM 구조 치유 과정. 진한 파랑색 점들은 안정한 상태의 분자 (스핀=+1), 하얀색 점들은 불안정한 상태의 분자 (스핀=-1)들을 나타낸다. 어닐링 과정에서는 +1과 -1인 반반 섞인 초기 상태 (a)로부터 온도 T를 다음과 같이 변화시켰다: T=300 K (b) → 320 K (c) → 340 K (d) → 360 K (e) → 380 K (f) → 400 K (g) → 380 K (h) → 360 K (i) → 340 K (j) → 320 K (k) → 300 K (l). 각 온도에서 스핀당 10만회의 MC 움직임을 수행하였다.



**Figure 5.** 온도가 300K인 경우 SAM의 MC 시뮬레이션. 진한 파랑색 점들은 안정한 상태의 분자들(스핀=+1), 하얀색 점들은 불안정한 상태의 분자(스핀=-1)들을 나타낸다. +1과 -1인 반반 섞인 초기상태 (a)로부터 다음과 같은 횟수의 MC 움직임(스핀당)을 한 후의 SAM 구조를 나타내었다: (b) 10만회 → (c) 20만회 → (d) 30만회 → (e) 40만회 → (f) 50만회 → (g) 60만회 → (h) 70만회 → (i) 80만회 → (j) 90만회 → (k) 100만회 → (l) 110만회.

분자로 바뀌는 것이 일어나지만 온도가 상대적으로 낮아서 가열과정에서 보다는 느리게 진행되기 때문이라 볼 수 있다. 결과적으로 어닐링을 통해 초기에 50%에 달하는 SAM의 결점들을 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다. 대부분의 결점은 가열(300 K → 400 K) 과정에서 제거되고 냉각(400 K → 300 K) 과정은 이미 결함이 제거된 SAM이 원래의 조밀한 구조를 회복시키는 역할을 한다고 볼 수 있다. 이러한 결과는 복잡한 힘장을 사용한 선행 분자동역학 시뮬레이션 결과와 잘 일치하는 결과이다.<sup>10</sup>

우리는 어닐링을 하지 않은 경우의 SAM 구조를 알아보기 위해 온도를 300K로 고정하고 어닐링 시뮬레이션(Fig. 3)에서와 같은 MC 움직임 횟수(스핀 당 총 110만회)로 시뮬레이션을 수행하였다(Fig. 5). 이 경우에는 SAM의 가열을 통한 SAM확장 현상이 없다. 따라서 방향이 거꾸로인 상태로 주변의 분자들 틈에 끼여 있던 분자들이 뒤집힐 수 있는데 필요한 공간을 확보할 확률이 낮았다. 따라서 거꾸로 서있는 분자들이 직립하여 화학 흡착을 하는 비율이 상대적으로 낮았다. 정량적으로 초기 상태(a)에서 안정된 분자의 비율은 50%였으나 MC 움직임이 10만회부터 110만회로 10만회 간격으로 증가함에 따라 57.5%, 62.75%, 66.75%, 69.5%, 72.1%, 74.5%, 76.5%, 77.7%, 79.0%, 80.1%, 81.0%로 증가하였다. 결과적으로 최종 상태에서 안정화된 분자의 비율은 어닐링한 SAM의 구조보다 10% 낮았다.

## 결 과

본 연구는 금 표면에 알칸싸이올 분자들이 SAM을 형성하는 과정을 시뮬레이션 할 수 있는 2차원 이징 모형을 제시하였다. 우리는 이러한 이징 모형을 이용한 MC 시뮬레

이션을 수행하여 자기조립박막의 결함을 어닐링을 통한 치유 과정을 구현할 수 있었다. 이징 모형은 실제 SAM의 어닐링 과정에서 온도가 증가하면서 알칸싸이올 분자들이 일시적으로 분리되고 분자의 방향이 역전되며 온도가 감소하면 분자들이 재결합하여 조밀한 구조로 복원되는 현상을 잘 구현할 수 있었다. 본 연구의 이징 모형은 복잡한 힘장 때문에 많은 계산 자원을 요구하는 MD 시뮬레이션과는 달리 마이크로 스케일 이상의 큰 SAM의 신속한 시뮬레이션을 가능하게 할 것이다.

**Acknowledgments.** This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

## REFERENCES

1. 지영식; 강성민; 최인성, *Polymer Science and Technology* **2006**, *17*, 172.
2. Sahli, R.; Fave, C.; Raouafi, N.; Boujlel, K.; Schöllhorn, B.; Limoges, B., *Langmuir* **2013**, *29*, 5360.
3. Dickerson, M. T.; Abney, M. B.; Cameron, C. E.; Knecht, M.; Bachas, L. G.; Anderson, K. W., *Bioconjugate Chemistry* **2012**, *23*, 184.
4. Tour, J. M., *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 791.
5. Wirth, M. J.; Fairbank, R. P.; Fatunmbi, H. O., *Science* **1997**, *275*, 44.
6. Ito, E.; Noh, J.; Hara, M., *Chemical Physics Letters* **2008**, *462*, 209.
7. Vericat, C.; Vela, M. E.; Corthey, G.; Pensa, E.; Cortés, E.; Fonticelli, M. H.; Ibanez, F.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C., *RSC Advances* **2014**, *4*, 27730.
8. Lee, N.-S.; Kim, D.; Kang, H.; Park, D. K.; Han, S. W.;

- Noh, J., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 5868.
9. Bucher, J.-P.; Santesson, L.; Kern, K., *Langmuir* **1994**, *10*, 979.
10. Zhang, Z.; Kim, H.; Noh, J.; Ahn, Y.; Son, J. Y.; Jang, J., *Nanoscale* **2016**, *8*, 1133.
11. Hasan, M.; Bethell, D.; Brust, M., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1132.
12. Brush, S. G., *Reviews of modern physics* **1967**, *39*, 883.
13. Hunter, J.; Craig, P.; Phillips, H., *Journal of Computational Physics* **1993**, *106*, 366.
14. Beichl, I.; Sullivan, F., *Computing in Science & Engineering* **2000**, *2*, 65.
15. Saha, J. K.; Ahn, Y.; Kim, H.; Schatz, G. C.; Jang, J., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 13193.
-