

钒氧酞菁(VOPc)与钒酞菁(VPc)分子的扫描 隧道显微镜图像模拟*

李群祥¹⁾ 杨金龙^{1,2)} 袁岚峰¹⁾ 侯建国^{1,2)} 朱清时¹⁾

¹⁾ 中国科学技术大学选键化学开放实验室, 合肥 230026)

²⁾ 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

(2001 年 5 月 22 日收到, 2001 年 7 月 3 日收到修改稿)

利用第一性原理方法模拟了自由钒氧酞菁(VOPc)和钒酞菁(VPc)分子的扫描隧道显微镜(STM)图像,与实验观察结果相当符合.理论STM图像都显示出亚分子内结构,外围呈四叶状.其主要差异表现在VOPc分子中心处的钒氧离子在STM图像中为一空洞,而在VPc分子的STM图像中钒离子为突起的亮斑.通过分析VOPc和VPc分子的电子结构,对模拟结果给出自洽的理论解释.造成两者图像显著不同的物理原因是VPc分子在费米能级附近有明显含 d_{z^2} 成分分子轨道,导致钒离子在STM图像中央为突起的亮斑.而在VOPc分子中 d_{z^2} 分态密度峰位由于氧原子的加入使之远离费米能级,使STM不能看到VOPc分子中钒氧离子.

关键词:钒氧酞菁,钒酞菁,STM图像模拟,电子结构

PACC:6116,7115,3115

1 引 言

金属卟啉类分子不仅在催化、染色和化学传感器等领域有着广阔的应用前景,而且它们具有可重复进行的氧化还原反应的重要特性,如血红素中氧的输送,已引起了人们广泛的研究兴趣.近年来,研究热点之一就是利用扫描隧道显微镜(STM)直接观察金属酞菁(MPc)分子在不同衬底表面的形貌图,研究其吸附行为.例如对CuPc分子吸附在不同衬底表面如多晶Ag表面^[1]、GaAs(110)^[2]、Cu(100)^[3]、石墨和MoS₂^[4]、Si(100)和Si(111)^[5]以及Cu(111)表面^[6]等进行了一系列的STM观察研究,其中不少课题组在STM实验中获得了MPc分子亚分子级高分辨率的图像.如几年前Hippes课题组利用超高真空STM观察了MPc(M=Fe,Co,Ni,Cu)分子吸附在Au(111)表面的图像,发现在STM图像中分子内金属离子起伏与d轨道组态明显有关^[7-9],其中CuPc和NiPc分子的金属离子为空洞,而FePc和CoPc分子内的金属离子却为亮斑.由于在常温大气条件下,这类分子可以在衬底表面挪动和漂移,在实际应用过

程中或观察这类分子的亚分子级分辨率的STM图像时,首先必须使之在衬底表面固定下来.对此出现了一些很漂亮的实验工作^[10-12].与此同时,对这类分子也进行了一些理论研究工作.20世纪90年代初中期,利用壳层Hartree-Fock方法^[13]、弹性散射量子化学(ESQC)技术^[14]以及密度泛函(DFT)方法^[15]计算了一个或几个MPc分子的电子结构.

与MPc分子相比,关于金属钒酞菁(MOPc)分子的STM实验工作却少得多,相关的理论尚未见报道.目前光敏薄膜材料TiOPc正广泛用于激光打印机和复印机中,但还没有获得它的亚分子分辨率的STM图像^[16].直到最近两年来,Hippes课题组对VOPc分子进行较系统而深入的STM研究工作^[17,18],有趣的是STM并不能看到钒氧(VO)离子,分子的STM图像中央呈现一个明显的空洞,不像FePc和CoPc等Pc分子中金属离子在STM图像中为突起的亮斑.在解释实验观察到的STM图像时,他们仅仅定性地认为VOPc中氧原子使分子在费米能级(E_F)附近的态密度数减少导致其STM图像中央为一空洞,没有给出真正的物理原因,显然这是一个值得深入研究的问题.

* 王宽诚博士后奖励基金、国家自然科学基金(批准号:10074058)和国家自然科学基金杰出青年科学基金(批准号:20025309)资助的课题.

在分析和解释 STM 实验结果时,进行相应的理论模拟计算十分必要且有意义.然而对金属卟啉类分子进行 STM 图像模拟的工作并不多见,仅 Sautet 和 Joachim 利用 ESQC 方法模拟了 CuPc 吸附在 Cu(100)表面的图像,并讨论了针尖结构和 E_F 对图像的影响^[14].为了深入分析和解释已有的实验结果,本文利用第一性原理密度泛函方法模拟 VOPc 和 VPc 的 STM 图像,分析它们的电子结构,自洽解释了为什么在 STM 图像中 VOPc 分子中钒氧离子为空洞而 VPc 分子中的钒离子为亮斑.

2 计算模型与方法

VOPc 是非平面型分子,因为钒氧原子是位于 Pc 分子平面之上,如图 1(a),而 VPc 分子中钒原子和 Pc 处于同一平面,为平面型分子,如图 1(b),它们分别属于 C_{4v} 和 D_{4h} 群.在这两个棍棒模型中黑棍为氮原子,灰棍为碳原子,小白棍为氢原子,大灰球为钒原子,图 1(a)中小白球为氧原子.为了方便地观察 VOPc 分子的几何构型,将它进行了一些角度旋转.

本文的计算使用从头计算量子化学软件包 DMol^[19],它是基于密度泛函理论的第一性原理计算

方法.类似的方法广泛地应用于计算材料电子结构^[20].在具体计算过程中可得到用数值原子轨道基表示的变分自洽解,提供分子波函数和电子密度.在计算过程中使用了 Vosko-Wilk-Nusair 参数化的局域交换相关能^[21]的局域密度近似(LDA).基组是带极化函数的双数值基(DNP),大致相当于 Gaussian 的 6-31G** 基组.为加快自洽场的收敛, E_F 附近的轨道可允许 0.02Hartree 的电荷平滑化.自洽过程以体系的能量是否收敛为依据,精度均优于 10^{-6} a.u. 用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)算法完成几何优化^[22],收敛精度对于梯度和位移优于 10^{-3} a.u.,在构型优化计算过程中,对分子进行了对称性限制.

为了模拟出 VOPc 和 VPc 分子的 STM 图像,本文采用 Tersoff-Hamann 模型^[23].在小偏压条件下,隧道电流正比于针尖所在处 E_F 附近的样品表面的局域态密度.可以将距离样品表面一定高度的局域态密度(LDOS)近似为理论 STM 图像.这一方法简单而有效.我们利用这一方法已成功地模拟出不同吸附取向的 C_{60} 及其他吸附在半导体和金属表面的 STM 图像^[24-26].为了节省计算量,本文采用等高模式来模拟 STM 图像,而非实验常用的恒流模式.

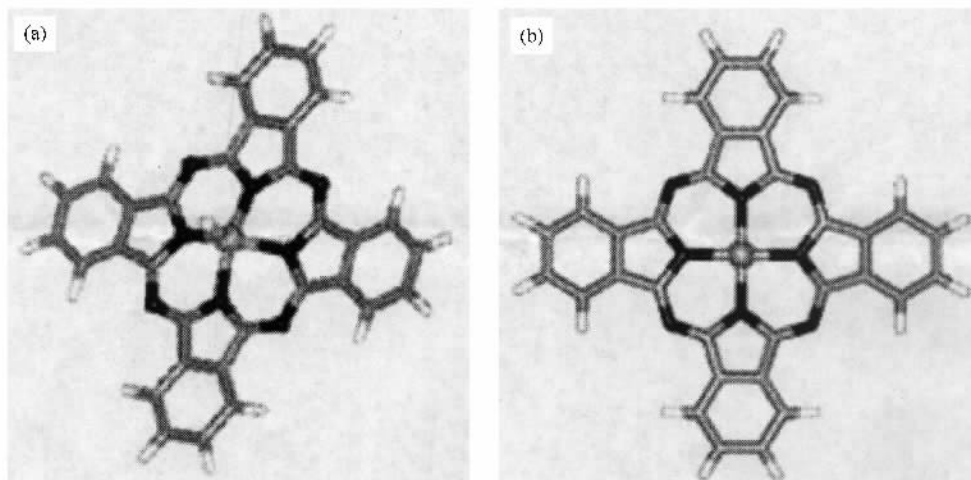


图 1 VOPc(a)和 VPc(b)分子的棍棒模型图.黑棍为氮原子,灰棍为碳原子,小白棍为氢原子,大灰球为钒原子.图(a)中小白球为氧原子

3 结果与讨论

现在简单分析两个分子优化后的几何构型和基本物理化学性质.优化后的构型显示,在 VOPc 分子中钒原子位于外围 Pc 分子平面的上方约 0.05nm,

而氧原子位于钒原子的正上方,氧原子中心与 Pc 平面之间的距离约为 0.21nm,与 STM 实验中测量出来的值 0.20nm 相当符合^[18].VOPc 和 VPc 分子中钒原子与最近邻氮原子的间距 $d_{\text{钒}-\text{氮}}$ 值相当于钒离子半径和氮共价半径之和.VOPc 分子中 $d_{\text{钒}-\text{氧}}$ 为 0.202nm,比 VPc 分子中钒-氮距离(0.197nm)稍长,

这是钒原子与氧原子间的相互作用要比钒原子与氮原子间作用强,使钒原子接近氧原子而偏离氮原子的缘故。

表 1 给出 VOPc、VPc 和 Pc 分子中金属原子上净电荷数、分子的平均结合能、垂直亲合势和电离势。由 Mulliken 集居数分析可知,在 VOPc 分子中钒原子失去 0.85 个电子,比 VPc 分子中钒原子失去 0.69 个电子要多,这个结果很好理解,因为前者钒原子的配位数为 5,比后者多出一个氧原子,而且氧原子的电负

性比氮原子的大,使钒原子失去更多的电子。比较分子平均结合能可知,VOPc 和 VPc 分子的平均结合能差不多,约为 6.55eV/atom,比 Pc 的平均结合能(6.45eV/atom)要大,这说明在 Pc 分子中央加入钒或钒氧原子可使整个分子更加稳定。同时钒或钒氧原子的加入使分子的亲合能和电离势明显减小,即从 VOPc 或 VPc 分子中电离出一个电子比从 Pc 分子要容易,而获得电子的本领却差一些。在三个分子中,VOPc 最稳定,得到电子本领差,VPc 最容易失去电子。

表 1 VOPc、VPc 和 Pc 分子中金属原子与最近邻氮原子之间的距离、金属原子失去电子数、平均结合能、亲合能和电离势

化合物	$d_{\text{金属-氮}}/\text{nm}$	钒原子的净电荷数	平均结合能(eV/atom)	亲合能/eV	电离势/eV
VOPc	0.202	0.85	6.58	2.49	6.31
VPc	0.197	0.69	6.55	3.13	6.24
Pc			6.45	3.69	6.68

本文的研究重点是模拟出实验上观察到的 VOPc 和 VPc 分子 STM 图像,比较它们的差别,分析各自的电子结构,作出合理的解释。图 2(a)和(b)分别给出 VOPc 和 VPc 分子的模拟 STM 图像,针尖偏压分别约为 1.1 和 0.5V,针尖扫描高度都为 0.6nm。模拟结果表明这两类分子的 STM 图像都表现出亚分子结构,外围为四叶状,另外一个特征是这两个分子

在其对角方向存在节面,与实验上观察到的高分辨率 STM 图像一致^[7-9,17,18]。VOPc 分子的每片叶状为椭圆状,而 VPc 的理论图像的叶状为腰子型。当降低模拟高度时,VPc 分子中每片叶状亮斑的两端变得更亮,趋于八瓣状。早期的理论研究结果表明 Pc 分子最高占据态(HOMO)的电荷分布图形状为八瓣状^[15],说明外围亮斑的主要贡献来自 Pc 分子。

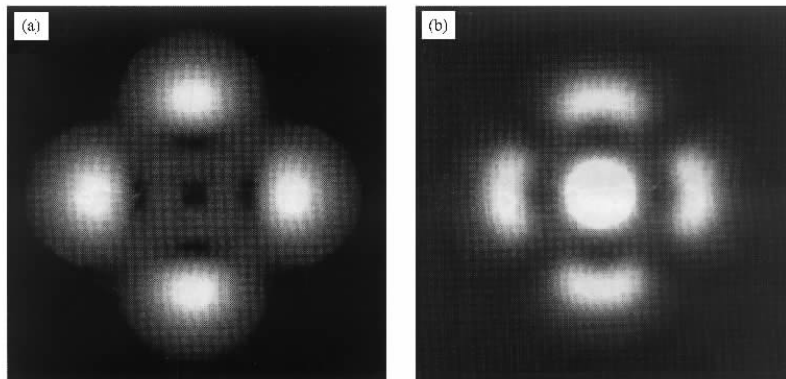


图 2 VOPc(a)和VPc(b)分子的理论 STM 图像

比较图 2(a)和(b),它们之间最明显的差异表现在 STM 图像中是否能“看到”中心钒氧或钒离子。VOPc 分子的钒氧离子在模拟 STM 图像中央表现为一空洞,VPc 分子的 STM 图像的中心钒离子却能“看到”,为突起的亮斑。VOPc 分子的理论图像[图 2(a)]与实验观察到的高分辨率的结果非常符合^[17,18],即位于 Pc 分子平面上方的钒氧离子并没有被 STM 探测到,在图像中它们的原子位置所对应的是空洞(这一现象被称之为图像反转或负像)。由于

实验上还没有获得 VPc 分子的高分辨率 STM 图像,理论图像无法与实验结果直接对比,但是图 2(b)与 Hipps 等人在实验上观察到其他 MPc 分子如 FePc 和 CoPc 分子的 STM 图像非常相似^[7-9],分子中心的金属离子在 STM 图像中表现为突起的亮斑。

为什么两个分子的 STM 图像出现这么大的差别,回答这个问题必须分析它们的电子结构。一般而言,实验上 STM 图像反映的信息主要是样品 E_F 附近的局域态密度(LDOS),而 STM 是否能分辨出吸附

的分子乃至单个原子或离子,取决于在 E_F 附近对隧道电流提供主要贡献的电子态局域在这些吸附分子或原子离子的概率的大小.因此可以通过分析两个分子的 LDOS 信息来分析和解释模拟结果和实验观察到的图像.首先分析 VOPc 和 VPc 分子的总态密度(TDOS),如图 3,为了便于比较,将两个分子的 E_F 都作了一个平移,移至 $E_F = 0$ 处.VPc 分子的 TDOS 在 E_F 附近有一个小峰(B'),而 VOPc 分子的小峰(B)向空态略有偏移.比较两条曲线可知,在

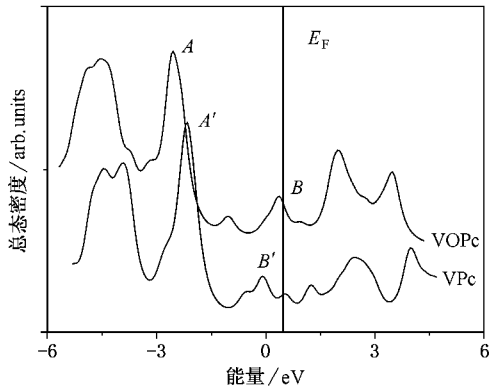


图 3 VOPc 和 VPc 分子的总态密度图 费米能级被挪至能量为 0eV 处.为了方便比较,将 VOPc 的总态密度向上作了平移

E_F 附近 VOPc 分子的态密度比 VPc 分子的确要小一些,但相差不多.另外图 3 中 VOPc 分子的 AB 间距要比 VPc 态密度的 $A'B'$ 两峰的间距大一些,这是由于氧原子的加入使 VOPc 分子的能级拓宽的缘故.Hipps 等人在解释 STM 实验中为什么不能“看到”VOPc 分子的钒氧离子时仅定性地认为这是由于氧原子导致分子在 E_F 附近的 DOS 减小所造成的,显然仅仅因为 VOPc 分子在 E_F 附近的 TDOS 稍小一些,这无法信服地解释 VOPc 和 VPc 分子 STM 图像的差别,必须进一步分析它们的分态密度(PDOS).

图 4(a)和(b)分别给出 VOPc 和 VPc 分子钒离子 $m \neq 0$ 的 d 电子($m = 1$ 的 $3d_{xz}$ 和 $m = 2$ 的 $3d_{xy}, x^2 - y^2$) 和 $m = 0$ ($3d_z^2$) 的 PDOS.由于钒原子 4s 轨道和 VOPc 分子中氧原子的 2s 和 2p 的 PDOS 比 d 的 PDOS 小许多,图 4 中未示出.比较两个分子 $m = 1$ 的 PDOS,由图 4(a)可知, VOPc 分子在 E_F 右侧约 2.5eV 有显著的 PDOS 峰(虚线),VPc 的 PDOS 为多峰结构(点划线),其中一个峰就在 E_F 处.而 $m = 2$ 的 PDOS 两个分子也各有特点, VOPc 的 PDOS 为双峰状(点线),VPc 分子的 PDOS 具有三峰特征(实线),它们在 E_F 处都有一个峰.有趣的是,如果分别

将 VOPc 和 VPc 分子的 $m = 1$ 和 $m = 2$ 的 PDOS 叠加,不难发现 $m \neq 0$ 的 PDOS 曲线的总体特征差不多,在 E_F 附近(如 ± 1 eV)尤其相似.在图 4(b)中两个分子 $m = 0$ ($3d_z^2$) 的 PDOS 都有双峰特征,但峰的位置明显不同,VPc 分子在 E_F 处有一个显著峰,而 VOPc 的 PDOS 峰位都远偏离 E_F 超过 3.5eV.

众所周知,不同磁量子数的 d 轨道波函数的空间分布很不一样. $m \neq 0$ 的 d 轨道的电子云分布为 4 个纺锤形,都有一个节面,中心处电子云密度极小.对 VOPc 分子而言,由于显著含有钒离子 d 电子成分($m = 1$)的分子轨道与 E_F 的相对距离超过偏压值,在模拟时就没有考虑这些波函数的贡献. $m = 2$ 的电子云分布平行于分子平面(xy),出现在分子平面上方一定距离如 0.6nm 的概率很小,即使 VOPc 分子在 E_F 处有 $m = 2$ 占较大成分的分子轨道(VPc 分子也一样),其贡献在模拟图像中也不大.而 $m = 0$ 的 d_z^2 在垂直分子表面(z)方向有一个显著突起的电子云分布,可以与针尖原子的电子云发生最大程度上的重叠,VPc 分子在 E_F 处的波函数又显著含有 d_z^2 成分,因此在小偏压条件下也能被 STM 探测到钒离子的 d_z^2 的贡献,从而在 STM 图像中表现为突起的亮斑.当然,由图 4(a)可知,VPc 分子中钒离子 $m = 1$ 的 d 电子对模拟 STM 图像中亮斑会有一些小的贡献.而 VOPc 分子显著含有 d_z^2 的分子轨道离 E_F 约 4.0eV,远远超过实验中通常所加的偏压值,STM 无法测量到 $m = 0$ 的 d_z^2 的贡献.由此可以合理地解释为什么 VOPc 和 VPc 分子的 STM 模拟图像间的差别,STM 图像中是否能看到中心处的离子取决于那些显著含有金属离子的 d_z^2 成分的能级与 E_F 的相对位置,即 VPc 分子在 E_F 附近的分子轨道含有显著的 d_z^2 成分,给隧道电流提供主要贡献,因此中心金属钒离子在 STM 图像中为突起的亮斑.而 VOPc 分子中显含 d_z^2 的能级与 E_F 的相对距离大于偏压值,STM 测量不到 d_z^2 的贡献,图像中心将出现空洞.

应该指出的是,若针尖波函数为 $m = 0$ 的 s, p 或 d 波函数,则 STM 实验中无法观察到 $m \neq 0$ 态的贡献,因为这类波函数的空间分布是正负相隔,与针尖波函数重叠积分贡献为零.由于 VOPc 和 VPc 分子的电子总数为单数,采用自旋限制计算方案,它们的 HOMO 应为单电子占据态.然而,在 E_F 处数个轨道的能级十分相近,导致轨道的电子占据数为分数

型. 虽然 VOPc 和 VPc 分子中这些前线轨道的主要成分都来自 Pc 分子和钒原子的 $m \neq 0$ 的 d 电子, 但 VPc 分子的前线轨道还有一个位于 E_F 处显含 d_{z^2} 成分的轨道, 因此模拟出来的 STM 图像有明显的差别. 一般而言, 存在金属衬底向吸附分子转移电荷的现象, 使吸附分子呈负电性, 但与中性分子的能级顺序和电子结构相差不大, 即考虑电荷转移效应不会对模拟结果有明显的影响. 当然, 若吸附分子与衬底有很强的相互作用, 两者能级严重杂化, 吸附分子的态密度会拓宽, 在 STM 实验中很难看到亚分子级分辨率的图像. 本文的计算过程中虽然没有考虑针尖和衬底的影响, 但对与实验结果相当一致的理论

图像作出了一个清晰的物理解释. 然而解释 STM 实验中有关 VOPc 分子的其他一些测量结果, 我们认为可能需要考虑针尖和衬底对测量结果的影响. 如 Hipps 等人的实验结果还表明图像的起伏高度与所加的偏压有明显的依赖关系, 在样品偏压在 -1.5 到 0.2V 范围内, Pc 分子环的图像起伏约为 0.1nm , 而偏压为 1V 时, 此时的起伏高达 0.55nm . 在他们测量到的 dI/dV 曲线中出现峰状特征, 在约 1.4 , -1.1 和 1.8V 处都有明显的峰, 并将 1.4V 处的峰归属为 Pc 分子环的 π^* 最低空轨道态^[17,18]. 相应的理论研究工作正在进行中.

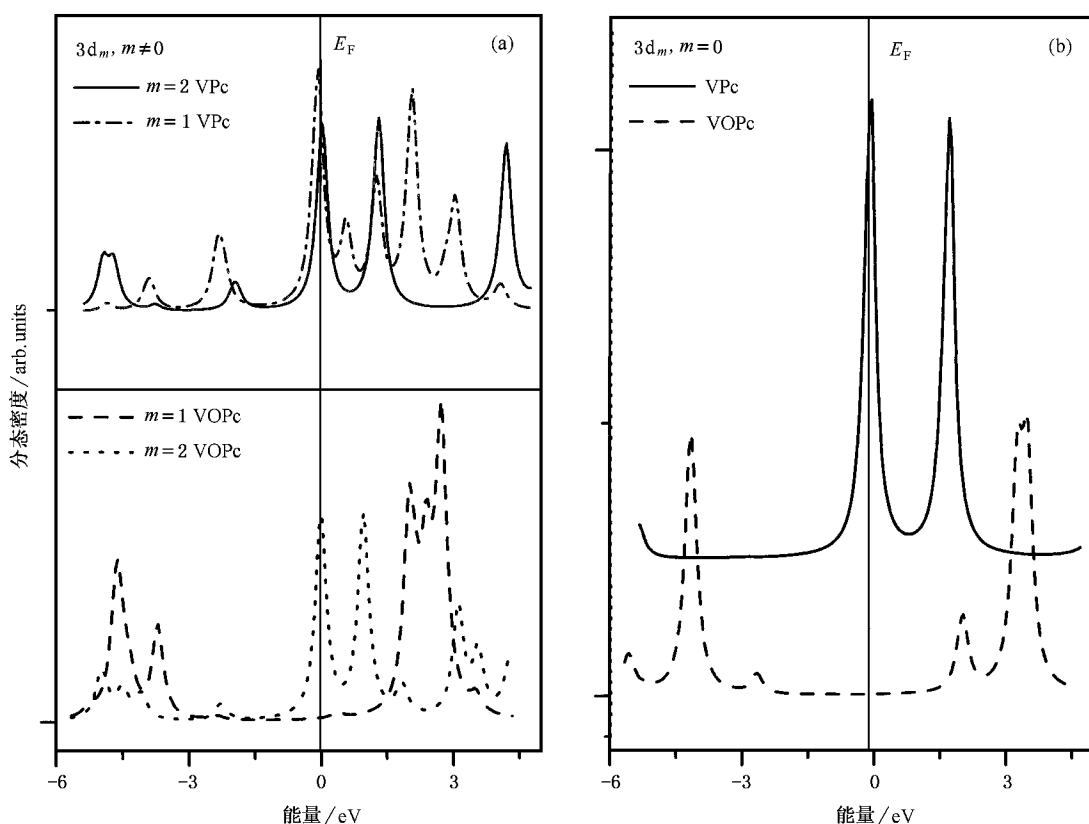


图4 VOPc 和 VPc 分子中钒原子 d 电子的分态密度图 (a) 为 $3d_m (m \neq 0)$ 分态密度图 (b) 为 $m=0$ 的 $3d_{z^2}$ 分态密度图

4 结 论

利用第一性原理方法对 VOPc 和 VPc 分子进行了 STM 图像模拟, 通过分析体系的电子结构, 自洽解释了它们图像的差异. 可以得出以下结论:

1. 模拟出来的 STM 图像都表现出亚分子结构, 外围为四叶状. VOPc 分子的中央钒氧离子为空洞,

VPc 分子的中央钒离子为亮斑, 与已有实验观察结果相当一致.

2. STM 图像中是否能看到中心处的离子取决于那些显著含有金属离子的 d_{z^2} 成分的能级与 E_F 的相对位置.

3. VPc 分子在 E_F 附近的分子轨道含有显著的 d_{z^2} 成份, 则金属钒离子在 STM 图像中为突起的亮斑. 而氧原子的加入使 VOPc 中钒的 d_{z^2} 分态密度劈

裂开,这些能级远离 E_F ,相对距离大于偏压值,在 STM 实验中不能‘看到’钒氧离子,为一空洞.

- [1] Gimzewski J K , Stol E and Schlittler R R 1987 *Surf. Sci.* **181** 267
- [2] Moeller R , Coenen R , Eslinger A and Kaslouski B 1990 *J. Vac. Sci. Technol.* A **8** 659
- [3] Lippel P H *et al* 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 171
- [4] Ludwig C *et al* 1994 *J. Vac. Sci. Technol.* B **12** 1963
- [5] Kanai M *et al* 1995 *Surf. Sci.* **329** L619
- [6] Fritz T , Hara M , Knoll W and Sasabe H 1994 *Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **252/253** 561
- [7] Hipps K W *et al* 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 11207
- [8] Lu X , Hipps K W , Wang X D and Mazur U 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 7197
- [9] Lu X and Hipps K W 1997 *J. Phys. Chem.* B **101** 5391
- [10] Qiu X H *et al* 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 5550
- [11] Qiu X H *et al* 2000 *J. Phys. Chem.* B **104** 3570
- [12] Xu B *et al* 2000 *J. Phys. Chem.* B **104** 10502
- [13] Reynolds P A and Figgis B N 1991 *Inorg. Chem.* **30** 2294
- [14] Sautet P and Joachim G 1992 *Surf. Sci.* **271** 387
- [15] Rosa A and Baerends E F 1992 *Inorg. Chem.* **31** 4717
- [16] Narushima K , Kontani T , Egerton R F , Urao E , Takeuchi M 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 326
- [17] Hipps K W , Barlow D E and Mazur U 2000 *J. Phys. Chem.* B **104** 2444
- [18] Barlow D E and Hipps K W 2000 *J. Phys. Chem.* B **104** 5993
- [19] Dmol is a registered simulation software of msi cop.
- [20] Tong H Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 (in Chinese) [童宏勇等 2000 物理学报 **49** 1545]
- [21] Vosko S J , Wilk L and Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [22] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* vol **1** (New York : Wiley)
- [23] Tersoff J and Hamann D R 1985 *Phys. Rev.* B **31** 805
- [24] Hou J G *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3001
- [25] Li Q X *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1477 (in Chinese) [李群祥等 1999 物理学报 **48** 1477]
- [26] Li Q X *et al* 2000 *Prog. Phys.* **20** 234 (in Chinese) [李群祥等 2000 物理学进展 **20** 234]

Simulations of scanning tunneling microscope images for vanadyl phthalocyanine (VOPc) and vanadium phthalocyanine (VPc)*

Li Qun-Xiang¹⁾ Yang Jin-Long^{1 2)} Yuan Lan-Feng¹⁾ Hou Jian-Guo^{1 2)} Zhu Qing-Shi¹⁾

¹⁾ National Laboratory of Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

²⁾ Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

(Received 22 May 2001 ; revised manuscript received 3 July 2001)

Abstract

We presented the simulated scanning tunneling microscope (STM) images of vanadyl phthalocyanine (VOPc) and vanadium phthalocyanine (VPc) molecules as well as their electronic structures obtained by using the first-principles method. The simulated STM images show submolecular structures and four-leaves at its periphery, and well reproduce the features of the experimental images. The main difference between the two molecules is that the central vanadium ion in VPc appears as a bright bump in the molecular image, while there is a hole at the centre of the molecular STM image in VOPc. The simulated images are interpreted by that VPc molecule has significant d_{z^2} character near the Fermi level, while the dark central region is attributed to the oxygen atom causing the d_{z^2} states far away from Fermi level in VOPc molecule.

Keywords : vanadyl phthalocyanine, vanadium phthalocyanine, simulated STM image, electronic structure

PACC : 6116, 7115, 3115

* Project supported by the Wang Kuan-cheng Post-doctoral Foundation, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074058), and the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of China (Grant No. 20025309).