

C₆₀不同吸附取向的 STM 图象的理论模拟*

李群祥¹⁾²⁾ 杨金龙¹⁾²⁾ 侯建国³⁾ 汪克林²⁾ 朱清时¹⁾

¹⁾(中国科学技术大学选键化学开放研究实验室, 合肥 230026)

²⁾(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

³⁾(中国科学技术大学结构分析研究开放研究实验室, 合肥 230026)

(1998 年 10 月 12 日收到; 1998 年 11 月 25 日收到修改稿)

采用离散变分局域密度泛函(DV-LDF)方法, 基于 Tersoff-Hamann 的扫描隧道显微镜(STM)理论, 通过计算单个 C₆₀五种不同吸附取向的电荷密度分布图来模拟其 STM 图象. 计算结果表明, 不同取向 C₆₀的电荷密度分布图有各自的特征‘指纹’, 其中模拟正偏压情形下 C₆₀的最低未占据分子轨道(LUMO)分布图与其 STM 图象具有较好的可比性. 与实验上已有的 STM 图象和文献中的理论计算结果比较, 可以确定 C₆₀在一些表面上的吸附取向. 根据我们实验上获得的 STM 图象及理论模拟结果, 发现 C₆₀在 Si(111)-7×7 表面存在一种新的吸附取向, 即 5-6 键朝上. 计算结果还对 STM 的实验工作具有一定的指导意义, 并可以采用这一方法, 用来确定其他分子的吸附取向.

PACC: 6116P; 6320; 6146

1 引 言

自 80 年代中期 Kroto 等^[1]发现 C₆₀以来, 人们已对它的几何结构、电子结构及振动等性质作了大量的研究工作. 近年来的研究热点之一是, 利用各种不同的实验手段研究吸附在各种不同衬底表面的 C₆₀与衬底的相互作用. 主要的研究内容包括 C₆₀与衬底表面间的成键情况、电荷转移效应、吸附位置、表面重构及分子的吸附取向等, 但其中对 C₆₀吸附在不同表面的取向问题的研究作为为数不多. Altman 和 Colton^[2,3]利用扫描隧穿显微镜(STM)研究了 C₆₀吸附在 Ag(111)和 Au(111)表面的取向问题. 他发现 C₆₀的 STM 图象与其吸附位置、取向和外电场大小、极性均有关系, 其中负偏压的 STM 图象反映吸附位置的对称性, 而正偏压的图象反映的是吸附分子的对称性. 对吸附在 Cu 和 Al 衬底表面上的单层 C₆₀膜的光电子衍射模式与 C₆₀的取向的关系, Fasel 等^[4]从实验和理论计算两方面作了较详细的研究, 结果表明 C₆₀在 Cu(111), Al(111), Cu(110)和 Al(001)表面分别以六元环、六元环、5-6 键及顶点原子吸附于衬底表面. 对 C₆₀在 Al(111)表面的吸附行为, Johansson 等^[5,6]利用 STM 和 STS 作了较详细的实验工作. 其研究结果表明当 C₆₀在 Al(111)表面的吸附浓度及衬底温度改变时, 存在(6×6)和(2√3×2√3)两种吸附结构, C₆₀优先选择以六元环吸附于该表面. 而实验工作者往往是根据分子与衬底的对称性和彼此

* 国家自然科学基金(批准号: 19604016)资助的课题.

晶格长度匹配程度等因素来判断其吸附取向. 在 STM 实验中, 这样处理具有一定的主观任意性, 原因是观测到的实验现象并非反映样品的几何结构. 而且 C_{60} 在许多表面上的吸附取向尚不清楚, 这需从实验和理论上对 C_{60} 的吸附取向问题作更进一步的研究.

本文通过计算不同取向 C_{60} 的电荷密度分布图, 将它与吸附在各种不同表面上的 C_{60} 的 STM 图象比较, 从而解决 C_{60} 的吸附取向问题, 同时也希望计算出来的结果对实验工作具有一定的指导意义. 本文采用离散变分局域密度泛函理论, 基于 Tersoff-Hamann 的 STM 理论模型^[7], 模拟了 C_{60} 全部的五种不同取向的 STM 图象, 根据模拟出的电荷密度分布图特征‘指纹’, 和已有的实验和理论计算结果, 可以确定 C_{60} 吸附在一些不同表面的取向问题. 根据我们在实验中观测到的 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面的 STM 成象, 确定在 Si(111)- 7×7 表面的 C_{60} 可以以 5-6 键吸附于该表面.

2 计算模型与方法

C_{60} 是一个笼状结构, 由 20 个六元环与 12 个五元环围成, 具有 I_h 群的对称性. 其中 C-C 键分双键和单键, 前者为两个六元环的公共边, 而后者是五元环与六元环的公共边, 它们的键长分别约为 0.140 和 0.145 nm. 单个 C_{60} 总共有五种自由取向, 如图 1(俯视图)中的 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 所示, 即分别对应最顶端为六元环, 两个相邻六元环公共边即双键(也称 6-6 键), 相邻六元环与五元环的公共边即单键(也称 5-6 键), 五元环及顶端单原子情形.

由 Tersoff-Hamann 的 STM 理论可知^[7], 隧道电流与样品表面的局域态密度成正比. 即小偏压 V 时隧道电流为

$$I(V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho(r, E), \quad (1)$$

式中 E_F 为费密能级, $\rho(r, E)$ 为样品的局域态密度, 其定义为

$$\rho(r, E) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \delta(E - E_i), \quad (2)$$

其中 $\phi_i(r)$ 是指能量为 E_i 所对应的样品表面波函数.

这样, 我们可以采用离散变分局域密度泛函方法, 通过计算不同取向的 C_{60} 的电荷密度分布图来模拟其 STM 图象. 即将 Fermi 能级附近的数个波函数的平方以相同权重叠加起来, 其中叠加的波函数数目与体系的对称性及外电场的大小、极性有关, 通常是根据实验与其他理论来判断模拟出的 STM 图象质量的好坏. 模拟出的 highest occupied molecular orbital(HOMO) 和 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) 分布图分别对应样品偏压为负和正时的 STM 图象. 计算的理论方法已有文献作了详细的描述^[8-10], 在这里仅给出主要的计算特点. 在自洽求解单电子 Kohn-Sham 方程的计算过程时, C_{60} 分子具有 I_h 群对称性, 没有采用冻芯近似, 电荷分布初始值为 $1s^{2.0}2s^{2.0}2p^{2.0}$, 其中每个原子的散点数目 600 点, 自洽过程以体系的电荷密度分布是否收敛为依据, 精度优于 $10^{-5} e$.

在模拟计算过程中, 本文重点讨论的是单个 C_{60} 的吸附取向与其 STM 图象的对应关系, 而没有考虑衬底的影响. 尽管实验上并非单个 C_{60} 吸附在各种不同的表面上, 但可以

忽略其他近邻的 C_{60} 的影响, 原因是最近邻 C_{60} 之间的距离较大, 约为 1 nm, 彼此间的影响不大, 文献中大多数理论计算都采用类似的计算模型. 在 STM 实验观测过程中, 常用的工作模式为常流模式, 但这给模拟计算过程带来困难, 计算量太大, 在此采用等高模式. 由于实验过程中针尖扫描轨迹并非严格半球状, 本文采用抛物面散点方式, 这样更为合理. 同时这样对计算不同高度和形状的曲面上电荷密度分布图显得很方便.

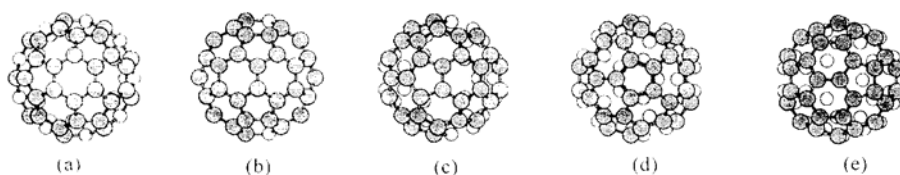


图 1 C_{60} 的五种吸附取向的俯视图 (a) 顶部为六元环, (b) 6—6 键, (c) 5—6 键, (d) 五元环和一个顶点原子 (e), 其中用短细棍相连的实心黑球为上半球碳原子, 而未连接的空心球为下半球碳原子

3 结果与讨论

当样品所加偏压为正时, 隧道电子自针尖的占据轨道流向样品的空态, 这样 STM 图象可以通过求样品费密能级附近的电荷密度分布图来模拟, 即最低未占分子轨道 (LUMO) 分布图. 本文计算时是将三重简并的 T_{1u} 态的波函数平方以相同权重叠加而成. 在计算过程中发现增加叠加轨道数目对模拟出来的正偏压 STM 图象影响不大.

图 2 给出了 LUMO 电荷密度分布图, 其中 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 顺序分别与图 1 中 C_{60} 的不同取向相对应, 其中针尖的扫描高度为 16 Bohr. 图 2(a) 为六元环吸附在样品表面情形, 其形状为三个五元环对称分布, 呈三叶状. 图中五边形的周边为亮区, 这说明隧道电流主要来自 (5—6 键) 单键. 这与 Maruyama 等^[11] 用能带结构方法模拟 C_{60} 和 C_{70} 吸附在 Cu(111) 表面时的 STM 图象符合得很好, 且反映了实验上获得的 STM 图象的主要特征. 这样模拟结果说明 C_{60} 吸附在 Cu(111) 表面时其取向为六元环朝上. 值得指出的是, 电荷转移效应对 LUMO 电荷密度分布图的影响并不大, 但它却能使 C_{60} 的分态密度 (如 2p) 向 Fermi 能级挪动, 使空轨道部分占据^[12]. Yamaguchi 等^[13, 14] 利用 $C_{60}Si_{57}H_{44}$ 团簇模型研究了 C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面的电子结构. 并假定 C_{60} 的吸附取向如图 1(a), 他们将两个简并的未占据轨道的波函数平方叠加而得到的 LUMO 电荷密度分布图与图 2(a) 一致. 针对 C_{60} 在 Al(111) 表面的吸附性质和彼此间的相互作用, Johansson^[6] 利用 STM 作了较详细的研究. 当样品所加偏压为 +2.5 V 时, 他们得到的 STM 图象绝大多数为三个大小差不多的五元亮环围成, 与模拟得到的图 2(a) 符合得相当好, 这说明 C_{60} 基本上是以六元环吸附于 Al(111) 表面.

当双键 (6—6 键) 朝上时 C_{60} 的 STM 图象由图 2(b) 给出, 两个五元环呈左右对称分布. 简单地从对称性和晶格长度匹配角度而言, C_{60} 吸附在 Cu(110), Ag(110) 和 Si(100)- 2×1 等表面可以选取这种吸附取向, 但我们尚未发现实验上有清晰的正偏压 STM 图象来验证这一吸附取向.

图 2(c) 给出单键(5—6 键)朝上取向时的 LUMO 电荷密度分布图, 即表示五元环与六元环的公共边位于顶部情形. 由图可以清楚地看出, 其中有一个大的且较亮的五元环, 而在其下方有两个左右对称分布的亮环. 我们利用超高真空 STM 观察了 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面的形貌图, 发现其正偏压的 STM 图象由五元亮环与上下两条亮环组成, 与理论模拟出来的电荷密度分布图相当符合, 具体实验图象及结果分析将另文发表^[15]. 不难得出一个结论, C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面的吸附取向为 5—6 键朝上, 这与已有的研究结果不同. Wang 等^[16] 也利用 STM 对 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面作了研究, 他们发现 C_{60} 与衬底间有很强的相互作用, 正偏压的 STM 图象呈条状结构, 具有二重对称性. 在定性上解释其实验结果时他们认为在成象过程中隧道电子主要来自类 π 双键(6—6 键), C_{60} 以单个顶角碳原子吸附于 Si(111)- 7×7 表面. 而我们的实验和理论结果自洽地说明 C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面是另一种吸附取向, 即以单键(5—6 键)吸附于该表面. 当然这种吸附取向还可存在于其他表面上, 例如, 实验上观测 C_{60} 吸附在 Ag(111) 表面时有少数 STM 图象与图 2(c) 相符^[6]. 在室温下, C_{60} 与 Al 表面间较强的共价键相互作用并不能阻止吸附分子在衬底表面的转动, 当 C_{60} 发生小角度转动, 它的吸附取向可以由六元环变为 5—6 键, 即其取向由图 1(a) 变为图 1(c).

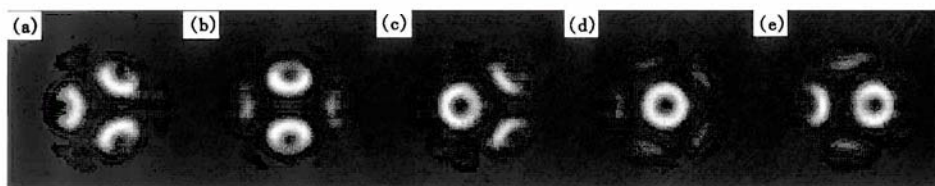


图 2 模拟正偏压 STM 图象的 LUMO 电荷密度分布图 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 的 C_{60} 取向顺序与图 1 相同, 其中针尖扫描高度为 16Bohr, 由三重简并的 T_{1u} 态的波函数平方以相同权重叠加而成

当 C_{60} 的吸附取向为五元环和一个顶点原子朝上时, 其电荷密度分布图分别为图 2(d) 和 (e) 给出. 从对称性角度来说, 整个吸附体系不可能具有五重对称性, 因为单晶衬底本身不存在这种对称性. 当 C_{60} 以五元环吸附于某一表面时, 考虑到衬底的影响, 可将整个体系的对称性降低到二重. Altman 等^[3] 在研究 C_{60} 吸附在 Ag(111) 表面时认为 C_{60} 的取向为五元环朝上, 其正偏压的 STM 图象具有五边形状的亮区, 与图 2(d) 类似. Fasel 等^[4] 利用 X 射线光电子散射实验认为 C_{60} 吸附在 Al(001) 表面时的取向为单个顶部原子朝上, 但目前还没有得到 STM 实验证实. 其 LUMO 电荷密度分布图为一大一小的两个五元环, 具有二重对称性.

当样品外加偏压为负时, 隧道电子自样品的占据轨道流向针尖的空轨道. 在此, 将占据轨道中五重简并的 H_u 态的波函数平方以相同权重叠加而得到 C_{60} 的 STM 负偏压图象. 图 3(a), (b), (c), (d) 和 (e) 分别给出 C_{60} 不同吸附取向的最高已占分子轨道(HOMO) 电荷密度分布图, 对应顺序为图 1 中吸附取向. 由于衬底与 C_{60} 间的相互作用及电荷转移效应等因素对 HOMO 分布图的影响比 LUMO 的影响要大得多, 所以模拟出来的负偏压 STM 图象与实验上得到的结果有一定差异, 这也说明 C_{60} 不同取向的 LUMO 电荷密度分

布图更能显示其特征‘指纹’. 当六元环朝上时, C_{60} 的 STM 负偏压图象如图 3(a) 所示, 从图示可以看出, 顶端六元环的双键为亮区, 呈环状, 这与 Yamaguchi 等^[14] 和 Maruyama 等^[11] 的计算结果及 Johansson 等^[6] 从实验上观测到的 STM 图象相符. 而图 3(b) 是指 6-6 键朝上时的 HOMO 分布图, 就象两个圆括号亮区中间夹着一根短亮棒, Yajima 和 Tsukada^[17] 在研究 C_{60} 吸附在 $Si(100)-2 \times 1$ 表面时模拟单个 C_{60} 的 STM 图象时得到相似的图形, 但与整个图象(负偏压 STM 图象)的条状结构相差较大, 这说明在模拟 HOMO 分布图时不能忽略 C_{60} 与 Si 衬底间的相互作用. 而与图 3(c), (d) 和 (e) 相对应的负偏压 STM 图象很少. 为了让模拟计算出来的 HOMO 分布图与负偏压的 STM 图象符合得好些, 下一步的计算工作将计及衬底的影响, 把衬底与吸附分子间的相互作用及电荷转移效应都考虑进去.

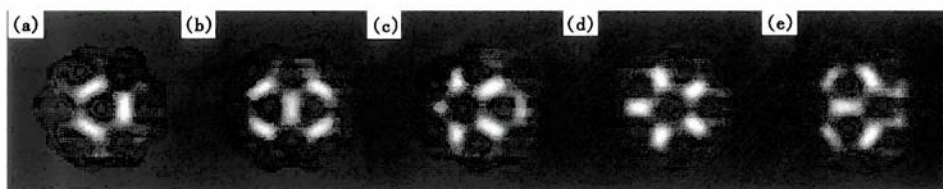


图 3 模拟负偏压 STM 图象的 HOMO 电荷密度分布图 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 的 C_{60} 取向顺序与图 1 相同, 其中针尖扫描高度为 16 Bohr, 由五重简并的 H_U 态的波函数平方以相同权重叠加而成

由于在各个 STM 实验的实际操作过程中, 针尖与样品间的距离往往并不相同, 因此有必要考察针尖扫描高度改变时 STM 图象的变化情况. 由前面的讨论可知, 模拟出来的正偏压 STM 图象更能反映分子取向的特征‘指纹’, 在此仅给出不同扫描高度的 LUMO 电荷密度分布图. 图 4 和图 5 分别给出距离 C_{60} 顶端高度为 18 和 14 Bohr 的其不同取向的 LUMO 分布图, 分子取向顺序与图 1 相同. 结合图 2, 不难发现扫描高度改变时对 LUMO 分布图的主要特征并没有很大的影响, 彼此间的主要差别表现在亮区位置上. 比较图 4 与

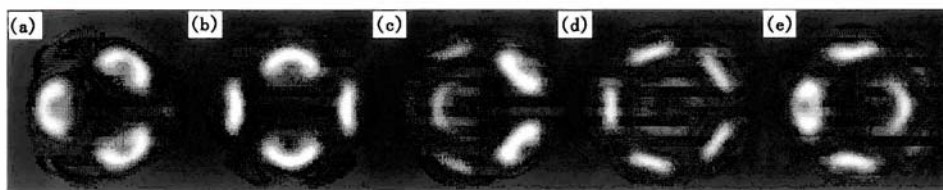


图 4 模拟负偏压 STM 图象的 LUMO 电荷密度分布图 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 的 C_{60} 取向顺序与图 1 相同, 其中针尖扫描高度为 18 Bohr, 计算参数同图 2

图 5 的(a)和(b)时可以看出, 当针尖与样品距离较远时, 五元环的外侧较亮, 而距离变近时, 五元环的靠里边变得亮些. 而这两图的(c), (d)和(e)的主要差别在于, 较大的五元环在距离远时较暗, 而距离近时变得很亮. 由于分子波函数在空间具有振荡行为, 这可以导致 LUMO 分布图随扫描高度的改变时出现这种亮暗变化.

由上述讨论可知, 将计算出来的电荷密度分布图与 STM 实验上获得的图象比较, 可

以确定 C_{60} 在一些表面的吸附取向, 其中模拟正偏压 STM 图象的 LUMO 分布图与实验结果具有更好的可比性, 这些计算结果对实验工作具有一定的指导意义. 然而, 在实际的实验过程中, 影响吸附分子的 STM 图象的原因很多, 如针尖的几何形状与成份、吸附分子与表面间及吸附分子间的相互作用、体系中的电荷转移效应、 C_{60} 的转动和衬底表面的再构等因素均可导致观测的 STM 图象发生变化. 因此在分析吸附分子的取向问题时需要考虑众多因素, 联系实验过程的工作条件及衬底材料本身的性质等.

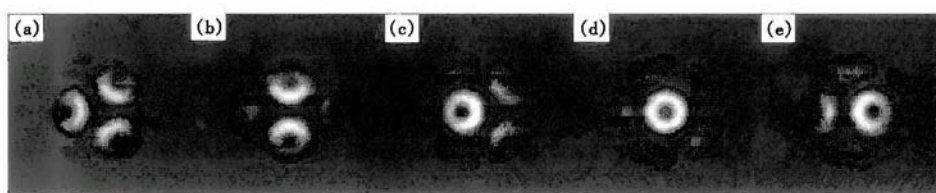


图 5 针尖扫描高度为 14 Bohr, 其他计算参数同图 1

最后值得指出的是, 利用计算电荷密度分布图来确定吸附分子的取向问题的方法, 其适应范围并非局限于 C_{60} 分子, 而且可以用来确定其他吸附分子, 如 C_{36} , C_{70} , 碳纳米管和其他大分子等在表面的吸附取向.

4 结 论

本文采用离散变分局域密度泛函方法, 基于 Tersoff-Hamann 的 STM 理论, 通过计算 HOMO 和 LUMO 电荷密度分布图分别模拟出 C_{60} 不同取向的正负偏压时的 STM 图象, 主要结论如下:

1. 利用电荷密度分布图来模拟出 C_{60} 的 STM 图象. 结合实验上已有的 STM 图象和文献中其他理论的计算结果, 可以确定 C_{60} 在一些表面的吸附取向.
2. 以 5—6 键朝上取向的 LUMO 电荷密度分布图与我们实验上观测到的 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面时的正偏压 STM 图象符合得很好, 说明 C_{60} 在该表面存在一个新的吸附取向(5—6 键).
3. 比较 HOMO 和 LUMO 分布图与已有实验结果的符合程度可知, 模拟正偏压的 STM 图象的 LUMO 分布图具有较高的可信度, 它更能反映吸附分子不同取向的特征‘指纹’.
4. 计算结果还对实验工作具有一定的指导意义, 并可以采用本文的计算方法, 来确定其他分子的吸附取向.

- [1] H. R. Kroto, J. R. Heath *et al.*, *Nature*, **318**(1985), 165.
- [2] E. I. Altman and R. J. Colton, *Surf. Sci.*, **295**(1993), 13.
- [3] E. I. Altman and R. J. Colton, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 18244.
- [4] R. Fasel, P. Aebi, R. G. Agostino *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 4733.
- [5] M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray *et al.*, *Phys. Rev.* **B54**(1996), 13472.
- [6] M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray *et al.*, *Surf. Sci.*, **397**(1998), 314.

- [7] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 805.
- [8] E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.*, **2**(1973), 41.
- [9] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [10] J. L. Yang, F. Toigo and K. L. Wang, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 7915.
- [11] Y. Maruyama, K. Ohno and Y. Kawazoe, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 2070.
- [12] 李群祥, 杨金龙, 李永庆, 汪克林, 电子显微学报, **18**(1999), 1 [Li Qunxiang, Yang Jinlong, Li Yongqing, Wang Kelin, *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.*, **18**(1999), 1(in Chinese)].
- [13] T. Yamaguchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(1994), 1932.
- [14] T. Yamaguchi and S. Miyoshi, *Surf. Sci.*, **357-358**(1996), 283.
- [15] J. G. Hou *et al.*, (to be published).
- [16] X. D. Wang, T. Hashizume and H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L983.
- [17] A. Yajima and M. Tsukada, *Surf. Sci.*, **366**(1996), L715.

THEORETICAL SIMULATIONS OF STM IMAGES FOR C₆₀ WITH DIFFERENT ADSORBED ORIENTATIONS*

LI QUN-XIANG^{a) b)} YANG JIN-LONG^{a) b)} HOU JIAN-GUO^{c)}

WANG KE-LIN^{b)} ZHU QING-SHI^{a)}

^{a)} (Laboratory of Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

^{b)} (Center for Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

^{c)} (Laboratory of Structure Research, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 12 October 1998; revised manuscript received 25 November 1998)

ABSTRACT

The highest occupied molecular orbite(HOMO) and lowest unoccupied molecular orbite(LUMO) charge density distributions of adsorbed C₆₀ with different orientations are calculated by using discretized variational-local density functional (DV-LDF) method. The theoretical simulations of scanning tunneling microscope (STM) images are based on Tersoff-Hamann theory. The results show that the charge density distribution parttens have their own 'fingerprint'. The LUMO charge distributions are more reliable than HOMO distributions when using them to simulate STM images. The molecular orientations can be easily determined by comparing with observed STM images in experiments and theoretical calculations in the literatures. Morevoer, according to the STM images obtained from our experiments, a new adsorbed orientation of C₆₀ on Si(111)-7×7 surface has been found. Namely, C₆₀ can adsorb with its 5—6 bond facing towards the substrate surface. At the same time, experimentalist can get some useful imformation from the results of this paper, and the orientations of the other molecules can also be determined by using the method.

PACC: 6116P; 6820; 6146

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 19604016).