

通过不同烷基链取代调控喹吡啶酮分子 在 Ag(110) 表面上的自组织结构*

时东霞 季威 贺晓波 高利 程志海 杜世萱 庞世瑾 高鸿钧[†]

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态国家实验室 北京 100080)

摘要 采用低能电子衍射、扫描隧道显微镜、第一性原理密度泛函理论计算以及分子力学计算,分别对不同烷基链取代的喹吡啶酮(QA)分子在 Ag(110)基底上的吸附和生长进行了研究. QA 和 Ag 基底的相互作用主要来自分子中 O 原子和 Ag 基底的共价键,它决定了分子的取向和最优吸附位置,而烷基链决定了分子吸附层的取向. QA 分子间的排列可以通过烷基链的长度来调节. 由此借助调节烷基链的长度,能够可控地制备具有不同物理性质的单层分子薄膜.

关键词 分子纳米结构,表面吸附,扫描隧道显微镜,低能电子衍射,第一性密度泛函理论,分子力学,喹吡啶酮(QA)

Modulation of quinacridone derivatives nanostructures by lateral Alkyl chains on Ag(110)

SHI Dong-Xia JI Wei HE Xiao-Bo GAO Li CHENG Zhi-Hai

DU Shi-Xuan PANG Shi-Jin GAO Hong-Jun[†]

(Institute of Physics, Beijing National Laboratory of Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Low energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, first-principles density-functional theory, and molecular mechanics calculations were used to analyze the adsorption and growth of quinacridone derivatives (QA) with alkyl chains of 4 and 16 carbon atoms on an Ag(110) substrate. It is found that the alkyl chains determine the orientation of the molecular overlayers, while the interaction of QA and the Ag substrate is primarily due to chemical bonding of oxygen to the silver substrate, which determines the molecular orientation and preferred adsorption site. The intermolecular arrangement can be adjusted by varying the length of alkyl chains, thus uniform QA films may be fabricated with very well controlled physical properties.

Keywords molecular nanostructure, surface adsorption, scanning tunneling microscopy, low energy electron diffraction, first-principles density-functional theory, molecular mechanics calculations, quinacridone derivatives (QA)

早在 1959 年,诺贝尔奖获得者费曼就曾预言,如果能在原子尺度上精确地控制物质的结构与性质,我们将可以在极大程度上获得改变人类生活方式的新奇物理现象. 有机功能分子薄膜由于在分子器件中的潜在应用而受到广泛关注^[1-4]. 但是,在分子薄膜的制备中,仍需进一步研究金属基底和有机分子的相互作用以及分子间的相互作用机制,从而

利用这两种作用的平衡来实现分子薄膜结构的调控. 如果我们能够控制分子薄膜的结构,那么就可以控制其功能特性. 因此,理解有机功能分子薄膜在基

* 国家自然科学基金(批准号:90406022)、国家重点基础研究发展计划和国家高技术发展计划资助项目

2006-08-15 收到初稿,2006-10-09 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

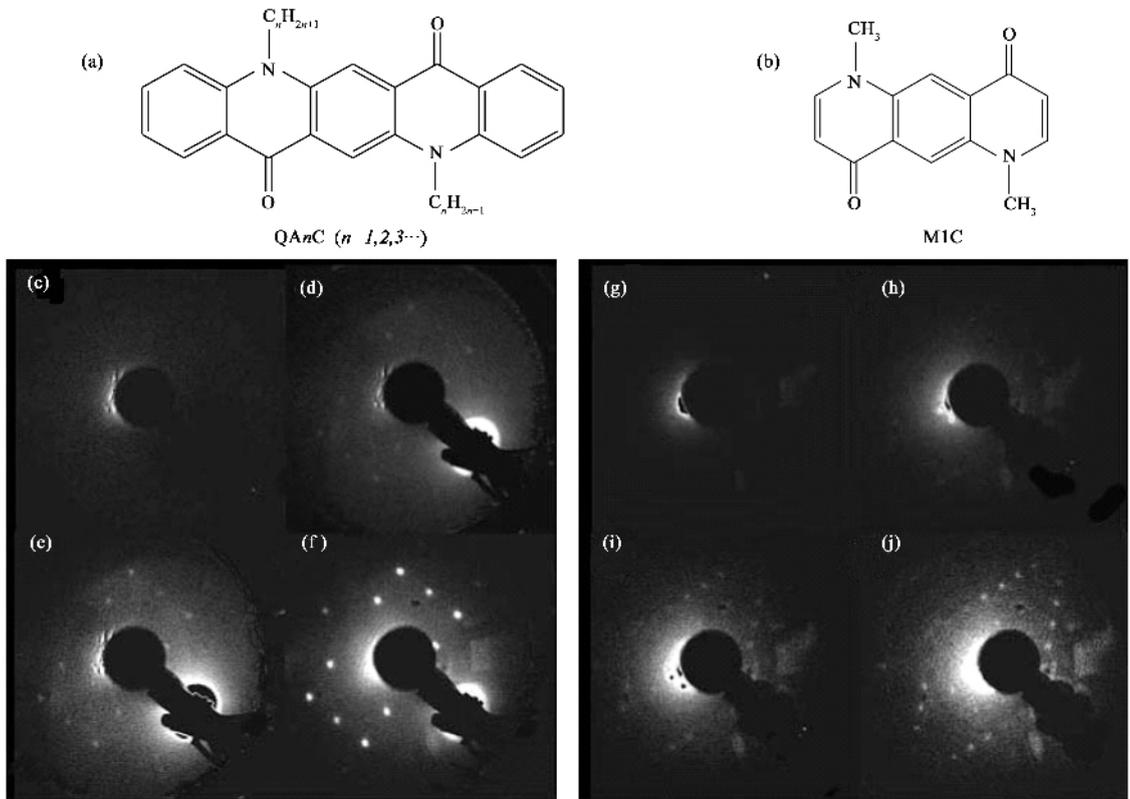


图1 (a)带有烷基链的QA分子的化学式;(b)功能核心MIC的化学式(c)–(f)为Ag(110)基底上QA4C分子的LEED图像,沉积量分别为0.2、0.5、0.8和1ML(g)–(j)为QA16C分子的LEED图像,沉积量分别为0.2、0.5、0.8和1ML

底上生长的可控性无论在基础研究还是应用领域均具有重要意义^[1–5]。但是,人们对分子间构型控制的认识却知之甚少,而分子间的相互作用也有待于进一步探索。

喹吡啶酮(QA)及其衍生物是大家熟悉的功能分子,表现出非常优良的光电和光导特性^[6–8]。人们已经研究了很多基于QA分子的有机发光器件(OLEDs)^[9–12]。QA分子中通过在N原子上附加侧向烷基链的方式形成QA_nC分子,如图1(a)所示,*n*表示烷基链上碳原子的数目。不同长度的侧向烷基链可以作为间隔基团调节分子间距,从而改变分子间的非共价相互作用,使得QA_nC功能基团之间的能量转移发生改变,进一步控制分子的光和电输运特性等^[13]。图1(b)是QA_nC分子的简化结构MIC。

在固液界面和高定向裂解石墨(HOPG)上组装长链分子已经有过研究,包括QA_nC分子^[10,11,13,14],分子和基底的相互作用通常是 $\pi-\pi$ 相互作用,分子结构通过分子间的弱相互作用调节。然而,在这些基底上,相对短的烷基链的行为还不太清楚;同时,侧向烷基链作为间隔基团对于分子功能单元的排列

也需要进一步研究。另外,从研究生长机理的角度出发,贵金属基底更合适,也更具有通用性。

本文中,我们研究了在Ag(110)基底上烷基链对QA_nC分子的调控作用。采用分子束外延-低能电子衍射(MBE-LEED)系统,用来原位观察QA4C和QA16C分子的吸附行为,同时通过第一性原理密度泛函理论(DFT)计算和分子力学(MM)计算,对QA_nC分子在Ag(110)基底上的最优吸附位置以及不同烷基链的作用进行了研究。理论模拟揭示了分子和基底的相互作用机制以及烷基链长度对分子排列的调制作用。接下来的扫描隧道显微镜(STM)实验也证实了我们的理论模拟结果。

QA4C和QA16C两个分子的LEED实验和QA4C分子的STM实验是在同一个超高真空MBE-STM系统中完成的^[15],QA16C分子的STM实验是在Omicron低温STM-MBE系统中完成的。实验样品均采用标准的超高真空制备技术^[16–18]。

图1(c)–(f)是QA4C分子在Ag(110)基底上的一系列LEED图像,电子束能量均为13eV。我们可以看到,LEED图像随着分子沉积量的增加而发

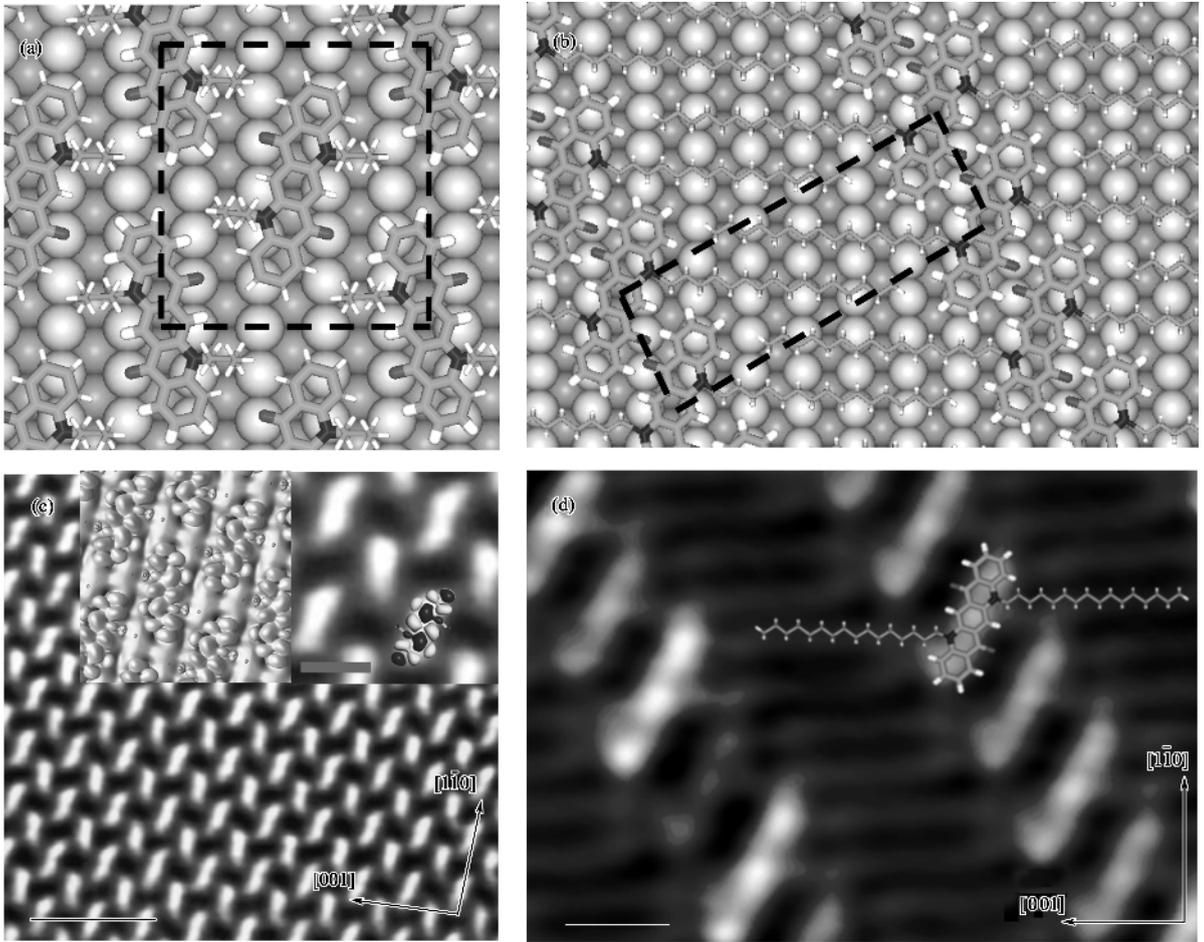


图2 理论模拟和实验结果的比较 (a)和(b)分别为理论预测的 QA4C 和 QA16C 单分子层在 Ag (110)基底上的几何构型; (c) 实验得到的 QA4C 的大范围 STM 图像 (标尺:1 nm) 和高分辨 STM 图像 (右上角插图, 标尺:5 nm), 与模拟的 STM 结果 (左上角插图) 一致. 隧道电流 0.25 nA, 加在样品上的扫描偏压为 1.3V (d) QA16C 分子在 77K 时的 STM 图像 (标尺:1 nm), 隧道电流为 0.04 nA, 加在样品上的扫描偏压为 0.8V, 与图 (b) 中的理论预测结果一致

生的变化. 图 1(c) 对应 0.2 ML 的沉积量, LEED 图像上表现为弥散的晕轮. 当沉积量增加到 0.5 ML 时, LEED 图像变为弥散的点 (图 1(d)). 继续增加沉积量到 0.8 ML, LEED 图像变为清晰的斑点, 如图 1(e) 所示. 当沉积量增加到单分子层时, 对应的 LEED 图像如图 1(f) 所示, 具有非常清晰而锐利的衍射斑点. 衍射图像显示分子随着沉积量的增加由类似于二维气体 (弥散的晕轮)、液体 (弥散的点) 到周期性的晶体结构 (锐利的衍射斑点) 的变化过程. Ag (110) 的点阵常数是 $a = 2.8895 \text{ \AA}$, $b = 4.0864 \text{ \AA}$. 图 1(f) 中 QA4C 分子在 Ag (110) 基底上对应的点阵结构可以用下面的矩阵表示: $\text{QA4C} = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \text{Ag} (110)$, 也就是说, QA4C 分子薄膜的基矢是 $a_1 = 6a = 17.337 \text{ \AA}$, $b_1 = 4b = 16.345 \text{ \AA}$, $\gamma_1 = 90^\circ$.

对于 QA16C 分子, 随着沉积量的增加, 其 LEED 图像上也表现出相似的三种形态间的转变, 如图 1

(g)–(j) 显示, 沉积量分别为 0.2 ML, 0.5 ML, 0.8 ML 和一个分子单层. 图 1(h) 中 QA16C 分子在 Ag (110) 基底上对应的点阵结构可以用 $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 5 & 6 \end{pmatrix}$ 矩阵表示, 即基矢为 $a_2 = 3a - b = 9.583 \text{ \AA}$, $b_2 = 5a + 6b = 28.458 \text{ \AA}$, $\gamma_2 = 84.7^\circ$.

从 LEED 图像的分析可以看出, QA4C 和 QA16C 分子具有完全不同的有序结构. 可见烷基链影响了 QA_nC 分子在基底上的吸附排列方式, 然而, 烷基链的作用比较复杂, 并不是简单地改变了相邻 QA_nC 分子间的距离. 为了确定烷基链的长度引起的变化以及分子和基底的成键情况, 我们用第一性原理密度泛函理论 (DFT) 计算, 结合分子力学 (MM) [17] 计算, 对分子的吸附排列情况进行了模拟.

在 DFT 计算中, 采用 QA_nC 的简化结构 MIC 来计算分子与 Ag 基底的相互作用, 从而确定分子的

取向和吸附位置. DFT 计算结果表明, QAnC 的分子取向和最优吸附位置是由分子中的 O 原子和基底 Ag 原子的相互作用决定的. 另外, O 原子由于和基底的 Ag 原子形成化学键, 导致分子骨架发生轻微的扭曲. 虽然 DFT 计算和 LEED 分析能够确定分子骨架在 Ag(110) 基底上的几何构型, 但是并不能给出侧向烷基链的任何信息. 另外, 侧向烷基链如何影响分子自组装薄膜的结构仍然不清楚. 因此, 接下来我们采用分子力学计算的方法来研究烷基侧链的结构及其对分子单层膜结构的影响^[17]. 首先, 我们模拟了在真空中独立的 QAnC 分子, 弛豫结构表明, 短的烷基链倾向于在分子平面翘起; 而长的烷基链则倾向于平行分子平面. 然后分别计算了在两层、四层和六层 Ag 基底上两条烷基链之间的夹角随烷基链长度(碳原子数)增加的变化情况. 结果表明, 两条烷基链之间的夹角随着碳原子数的增加而增加, 当碳原子数大于或等于 8 时, 夹角增加到 180° 等. 可见, 烷基链和 Ag 基底之间相互吸引, 使得烷基链有平行于基底排列的趋势.

把 DFT 计算和 MM 计算结合起来, 能够确定 QA4C 和 QA16C 分子吸附层在 Ag(110) 基底上的构型. 结果见图 2(a) 和 (b). QA4C 在 Ag(110) 基底上的大范围和高分辨 STM 图像分别见图 2(c) 和其中右上方的插入图. 通过等密度轮廓线模拟的样品偏压为 1.3V 的 STM 图像见图 2(c) 中左上方的插入图. STM 模拟的图像和实验结果非常吻合. 第一性原理计算得到的晶格常数是: $a_1 = 14.68 \text{ \AA}$, $b_1 = 16.67 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$. STM 测量得到的晶格常数是: $a_1 = 18.0 \text{ \AA}$, $b_1 = 16.5 \text{ \AA}$, $\gamma = 91.9^\circ$. 所有的晶格常数误差均小于 4%. 由此可见, 理论计算与实验测量结果完全一致. QA16C 的 STM 图像见图 2(d), 插入图为其结构模型. 在图 2(d) 中, 我们可以清楚地分辨出烷基链, STM 图像和理论预测结构非常一致. 计算得到的晶格常数是: $a_2 = 9.77 \text{ \AA}$, $b_2 = 29.03 \text{ \AA}$, $\gamma = 84.7^\circ$. STM 观察得到的晶格参数是: $a_2 = 10.1 \text{ \AA}$, b_2

$= 29.9 \text{ \AA}$, $\gamma = 82.3^\circ$, 所有的晶格常数误差均小于 5%.

综上所述, 我们通过原位 MBE-LEED 和 STM 实验手段, 以及第一性原理计算和分子力学计算, 分别对 QA4C 和 QA16C 分子在 Ag(110) 基底上的吸附和生长进行了研究. 通过改变烷基侧链的长度, 在金属基底上的芳香族大分子间的距离可以得到连续调控. 这项工作有助于分子纳米结构的设计及其在分子器件中的应用. 结合对金属基底与碳氢化合物以及它们的衍生物^[19]之间相互作用的深入研究和理解, 有望完全控制金属基底上分子纳米结构的形成.

致谢 感谢蔡金明、连季春、林晓、邓智滔、刘奇、江楠、F. Lin、L. F. Chi、H. Fuchs 和王跃的协作.

参 考 文 献

- [1] Barth J V, Costantini G, Kern K. *Nature*, 2005, 437: 671
- [2] Rosei F *et al.* *Prog. Surf. Sci.*, 2003, 71: 95
- [3] Barlow S M, Raval R. *Surf. Sci. Rep.*, 2003, 28: 177
- [4] Chen Q, Richardson N V. *Prog. Surf. Sci.*, 2003, 73: 59
- [5] Zhong D Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 71: 125336
- [6] Hiramoto M *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35 Part 2: L34
- [7] Shichiri T *et al.* *Chem. Lett.*, 1992, 21: 1717
- [8] Nakahara H *et al.* *Chem. Lett.*, 1992, 21: 711
- [9] Mu Z *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 19955
- [10] Ye K *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 8008
- [11] Qiu D *et al.* *Langmuir*, 2003, 19: 678
- [12] Jabbour G E *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71: 1762
- [13] Giancarlo L C *et al.* *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33: 491
- [14] Tao F *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 12750
- [15] Seidel C *et al.* *Surface Science*, 1998, 408: 223
- [16] Deng Z T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 156102
- [17] Wang Y L *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 075408
- [18] Gao L *et al.* *Phys. Rev. B*, 2006, 73: 075424
- [19] Du S X, Gao H J, Seidel C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 156105