

文章编号:1000-0542(2008)02-0158-33

功能分子结构的组装和单分子物性:基于密度泛函理论的第一性原理计算与扫描隧道显微学(I)

杜世萱,高鸿钧

(北京凝聚态物理国家实验室,中科院物理研究所,北京 100190)

摘要: 在单个分子的层次上研究低维分子纳米结构的生长,理解组装机制并实现结构与特性的有效控制,是低维体系物理及其器件研究的重要内容。本文在基于密度泛函的第一性原理计算的基础上,对功能分子在金属表面上的自组装特性等进行了综述。对理论方法作了简要介绍后,综述了第一性原理计算方法在研究金属基底上分子自组装结构、界面特性、结构控制、单分子成像机制、单分子量子调控以及单分子输运性能等方面的应用。最后对基于密度泛函的第一性原理计算在解释功能分子组装与界面物理化学特性方面的发展前景进行了展望。

关键词: 密度泛函理论;第一性原理;自组装;电子结构;单分子成像

中图分类号: O469;O561;O64 **文献标识码:** A

0 引言

对纳米结构的组装生长与结构调控研究是低维纳米体系物理及其在器件中应用的重要基础。纳米结构可由多种方式得到,如电化学沉积、化学沉积、溶胶—凝胶法和化学气相沉积技术、模板自组装和非模板自组装等方法。自组装行为是自然界中物质自发形成各种结构以降低自由能的行为,无规则的热运动使得粒子聚集成各种构型,形成在一定时间、一定环境下能稳定存在的结构。通过如此简单的物理原理形成的图案或结构不仅包含了形成这种纳米结构的条件信息,还包含了自组装结构内部的结构信息。一个缓慢达到的热力学平衡态结构一定是一个简单而能够重复得到的结构,而一个动力学为主导得到的自组装结构将会很复杂。例如,分子在冷水中将会自组装形成冰晶,而同样的分子在温度湿度不断改变的环境中将会自组装形成各种各样的雪花状结构。自然界中许多有趣的结构都是自组装的结果。

具有特定功能的有机分子的聚集体、低维组装结构等是构造各种现代、未来电子器件的重要结构单元,是分子材料器件和分子尺度器件的基础和核

心,也是研究分子电子器件量子效应与调控技术的重要载体^[1~5]。对分子功能体系的组装与结构进行调控,进而实现对其量子效应的调控,是构建分子电子器件的一个重要环节。在分子电子器件的构建中,需要将分子植入金属或半导体纳米结构中,这方面挑战性的问题主要有:(1)将分子可控制地自组装到金属电极(或半导体)表面上的指定位置。基于扫描探针技术(SPM)的分子或原子操纵技术是最直接的定点组装分子器件的方法^[6];传统上主要采用模板法对分子的自组装位置及结构进行控制^[7];近期,通过对分子修饰特殊的功能基团,采用非模板选择性自组装的方式,也可以控制有机分子自组装到指定的位置^[8]。(2)分子与金属(半导体)连接界面对自组装结构的电子态结构、输运性质等的影响。理解分子电子态的改变及电子输运中的一些现象是分子的内禀性质还是分子—金属(半导体)界面的效应,对研究器件的性质是十分有益的。Hu等发现,分子在金属电极上的不同吸附位置和构型对其电子态结构有较大的影响,从而影响了分子的输运性质^[9];偏压和电场对分子的吸附构型也会产生较大的影响,进而影响其电子结构^[10]。(3)根据有机分子在金属、半导体表面的自组装规律,通过改变功能有机分子的结构、基底的结构,实现功能纳米结构

收稿日期:2008-04-08

基金项目:国家自然科学基金(10774176,60621061,60321001,60620120443)973项目(2006CB806202,2006CB921305)

的可控自组装。Shi 等通过改变有机分子取代烷烃链长的方法实现了对自组装结构的控制^[11];通过选择同种基底不同台阶面,也能控制有机分子的组装结构^[8]。(4)对单分子或分子聚集体进行直接观察、物理性质测量、新现象的发现等。为了更好地控制分子的自组装结构,进而控制其物理性质,需要在单分子层次上观测分子,理解分子的吸附行为,从而达到控制其构型和电子态的目的。分子本身具有量子化的能级结构,这些能级结构随分子的构型和功能基团的不同而表现出极大的差异。现有的实验结果涵盖了分子中电、磁、光及电子自旋等量子效应,为分子器件在量子计算、单光子源、存储器等方面的应用提供了可能,如分子整流二极管^[12]、共振隧穿的负微分电阻效应^[13]、基于量子能级结构的单光子发射^[14]、自旋电子输运^[15]、有机分子的近藤效应^[16]等。因此,对低维分子体系自组装机理、控制及其相应物理性质的研究,以及对单分子物理性质的测量,具有迫切的意义。

分子在金属、半导体表面的自组装生长、自组装结构与电子态结构的实验与理论研究已有很多报道。但是,现有理论分析与实验结果之间往往还存在较大的偏差。对这些问题的解决,需要从理论和实验两方面结合进行系统深入地研究。另一方面,如何可控制备新型、具有特定功能的自组装结构,并将其应用于实际器件中,依旧是研究的热点。单纯实验上的研究不但需要大量的人力物力,而且效率低下。随着计算机技术的飞速发展,利用现代计算技术,采用基于密度泛函的第一性原理计算方法,从原子层面来研究材料的物理性能已经成为可能。通过理论计算获得各种可能的自组装结构的物理性质,从中找出一定规律,为从实验上得到具有特定物理性质的自组装结构提供有价值的参考,这为我们探索具有新奇物理特性的自组装结构提供了一条新的途径。

1 理论与方法

功能有机分子在金属表面的自组装体系、电子器件等可以看成是一个由原子核和电子组成的多粒子系统,在实际物理系统中粒子数是很大的,所求解的薛定谔方程维数很大,要想直接去求解这个方程是不可能的。本节简略介绍了在求解多粒子系统薛定谔方程时所用到的各种相关的理论近似以及处

理方法^[1,2,3,4],其中包含绝热近似(Adiabatic Approximation)、密度泛函理论(Density Function Theory,简称 DFT)、赝势方法(Pseudopotential)、非平衡格林函数(NonEquilibrium Green's Function,简称 NEGF)、分子力学方法等。

密度泛函理论(Density Functional Theory)^[17,18]从 Thomas-Fermi 模型的出现,经过七十多年的发展,成功地应用于化学热力学、分子光谱等领域,与分子轨道理论一起,成为人们探讨分子体系的有力理论工具。密度泛函是指把多电子体系的能量表示成电子密度函数的泛函的形式,几乎与量子力学同时出现。在上世纪 20 年代,Thomas^[19]和 Feimi^[20]就推导出了用电子密度表示原子体系的动能、势能的近似公式;这之后,Dirac^[21]和 Wigner^[22]等人对这种方法作了一些改进。1951 年 Slater 用正比于电子密度 1/3 次幂的泛函表示体系的交换相关势能^[23],从而提出 Hartree-Fock-Slater(即 X)方法,第一次将密度泛函理论推广应用到多原子体系。虽然他们都指出电子体系基态能量由电子密度唯一确定,但是作为一个定理,直到 1964 年才由 Hohenberg 和 Kohn 给出了严格的证明^[24]。1965 年, Kohn 和 Sham 推导出由单电子方程组表示的密度泛函形式^[25],使得精确计算体系的电子密度和总能量成为可能。在有了 Hohenberg、Kohn 和 Sham 的工作之后,密度泛函理论有了较大的发展^[18],在定域密度近似(Local Density Approximation)和非定域梯度校正基础上,各种近似的势函数相继提出,并广泛应用于计算各种化合物,在几何构型优化、键能以及光谱方面得到的计算结果与实验值符合得较好,说明密度泛函理论取得了很大的成功^[18]。但是,目前尚未找到精确的能量密度泛函形式,密度泛函理论计算中使用的交换相关势都带有一定半经验性质,只能通过计算结果与实验比较来检验其有效性。

1.1 绝热近似

对于一个由原子核和电子组成的多粒子系统,其薛定谔方程可以写为 $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 。其中 \mathbf{r} 是电子系统的坐标, \mathbf{R} 是原子核系统的坐标, E_n 是多粒子系统第 n 个本征能量, $\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 是多粒子系统第 n 个本征波函数, \hat{H} 为多粒子系统的哈密顿量,其中包含电子动能项 $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$, 原子核动能项 $T_N = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2$, 电子之间的相互作用势

能项 $V_{ee} = \sum_{i,i} \frac{e^2}{8 \int_0 / r_i - r_i /}$, 原子核之间的相
 互作用势能项 $V_{NN} = \sum_{j,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{8 \int_0 / R_j - R_j /}$, 原
 子核和电子之间的相互作用势能项 $V_{eN} = \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{4 \int_0 / r_i - R_j /}$.

由于原子核的质量比电子的质量大四到五个数量级, 相对于电子来说, 原子核的惯性很大, 速度很慢, 即使原子核位置发生了变化, 电子也可以非常迅速地调整到新的本征态。因此, 由原子核和电子组成的多粒子系统的本征问题可以划分为两个部分: 在考虑电子运动时, 原子核被冻结在其瞬时位置; 考虑原子核的运动时, 电子被当作背景, 不考虑其空间分布。这样就可以把原子核和电子看成两个彼此独立的子系统分别求解, 这就是绝热近似, 也被称为玻恩(Born) — 奥本海默(Oppenheimer) 近似。

1.2 Thomas-Fermi 模型

运用绝热近似, 我们可以把原子核和电子分成彼此独立的子系统。对于由电子组成的子系统而言, 它仍然是一个多粒子系统, 想要直接求解也是不可能的。密度泛函理论的中心意图是想用电子密度函数来描述和确定体系的性质。而不求助于体系的波函数。Thomas-Fermi 模型是最早的尝试(1927年)。

Thomas^[26]和 Fermi^[27] 分别在 1927 年和 1928 年独立地提出, 电子系统的能量可以仅从体系的电荷密度唯一确定。他们在均匀电子气模型中, 把动能, 交换和关联作用的贡献都考虑到总的电子能量里面来。由于能量是通过密度的泛函, 局域地在整个空间的每一点积分得到的。所以这就是最初的局域密度近似(LDA)。其中动能项为

$$T_{TF}[\rho] = C_K \int \rho^{5/3} dr,$$

$$C_K = \frac{3}{10} (3^2)^{2/3} \sim 2.871 \text{ Hartree}$$

Dirac^[28] 利用 Slater 的表达式把交换能用类似的局域近似表达出来

$$E_X[\rho] = - C_X \int \rho^{4/3} dr,$$

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \sim 0.739 \text{ Hartree}$$

均匀电子气的关联能也可以在局域密度的近似

下用电荷密度表达出来,

$$E_C[\rho] = - 0.056 \int \frac{\rho^{7/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} dr$$

这样, 在 Thomas-Fermi-Dirac 近似下, 总能量泛函为

$$E_{TFD}[\rho] = C_K \int \rho^{5/3} dr + \int \rho \text{ext}(\rho) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\rho)}{r - r} / dr$$

由于这个模型过于简单, 在化学中预测分子中原子间成键间距时误差很大, 所以在化学方面应用得很少。但也恰恰因为模型的简单, 使得物理思路清晰, 因此在物理上给后人许多启迪。现代的 DFT 就是基于类似的想法构造和完善起来的。

1.3 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年 Hohenberg 和 Kohn 在关于非均匀电子气理论的基础上提出了两个定理^[29], 指出电子体系的基态总能量由它的电荷密度分布唯一确定, 这是现代密度泛函理论的基础。

第一定理: 体系的基态的电子密度与体系所处势场有一一对应关系, 从而完全确定体系的所有性质。也就是说, 如果两个体系具有相同的基态电荷密度分布, 那么它们的势场只相差一个常数。

Hohenberg-Kohn 定理说明, 可以用 $\rho(r)$ 代替电子数目和外势场来表征一个体系, 有可能用电子密度函数代替波函数来全面描述一个体系。

第二定理: 对于任意的函数 $\rho(r)$, 如果满足条件 $\rho(r) \geq 0$, $\int \rho(r) dr = n$, 且 $E[\rho(r)] \geq E_0$, E_0 为体系基态能量。这一定理说明了体系基态总能量是总能量密度泛函的极小值, 即 $E_0 = \text{Min} E[\rho]$ 。

1.4 Kohn-Sham 方程

根据 Hohenberg-Kohn 定理, 基态能量和基态电荷密度可以通过总能量泛函对电荷密度的变分来得到。但是在 P. Hohenberg 和 W. Kohn 的工作中并没有给出有相互作用的多电子系统的动能泛函和交换关联泛函的具体形式, 以及如何确定电荷密度, 因此整个理论还只是一个框架, 无法应用它求解任何问题。1965 年, W. Kohn 和 L.J. Sham 给出了具体的解决方法, 并且在此基础上推导出单电子方程^[18]。

W. Kohn 和 L.J. Sham 提出的解决方法的精

髓就是用一个无相互作用的多电子参考系统来代替真实的有相互作用的多电子系统。无相互作用的多电子参考系统的动能泛函是可以求解出来的,用它代替有相互作用的多电子系统的动能泛函。把总能量泛函中所有未知的多体效应都归结到交换关联泛函中。通过求解这个无相互作用的多电子参考系统,得到有相互作用的多电子系统的基态能量和基态电荷密度。

假设粒子独立运动,在不考虑自旋的情况下,动能可表示为:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \int |\nabla \psi_i|^2 dx$$

将泛函 $E[\rho]$ 表示为: $E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$, 其中 $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ 。 $J[\rho]$ 是电子间经典库仑作用能。 $E_{xc}[\rho]$ 是交换相关能,包含 T 和 T_s 的差,是一个量值很小的泛函。 $E[\rho]$ 可表示为

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(x) \rho(x) dx$$

$$= \sum_{i=1}^n \int |\nabla \psi_i(x)|^2 dx + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(x_1)\rho(x_2)}{n_2} dx_1 dx_2$$

$$+ E_{xc}[\rho] + \int V(x) \rho(x) dx$$

对 $\{\psi_i\}$ 变分求能量极值得到 Kohn-Sham 方程:

$$H_{KS} \psi_i \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(x) \right] \psi_i(x) = \epsilon_i \psi_i(x)$$

其中, $V_{eff}(x) = V(x) + \frac{1}{|r-r'|} \rho(r') + V_{xc}(X)$,

$$V_{xc}(x) = \frac{E_{xc}[\rho]}{\rho(x)}, \quad ij = i \quad ij$$

若 $E_{xc}[\rho]$ 已知,求解 Kohn-Sham 方程可得 $\psi(r)$ 和 $E[\rho]$

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n \int |\nabla \psi_i(r)|^2 dr + E_{xc}[\rho]$$

$$- \int V(r) \rho(r) dr$$

这里没有考虑自旋。如果体系由 \uparrow 电子和 \downarrow 电子组成,可分别对两种自旋的电子适用 Kohn-Sham 方程。

这就是 W. Kohn 和 L.J. Sham 推导出来的单电子方程,其中 E_{xc} 包含交换关联能以及其它多体相互作用能,可惜这一项无法写出解析表达式。

1.5 交换关联泛函

从前几节可以看出,整个密度泛函理论最后归

结为 Kohn-Sham 方程,而 Kohn-Sham 方程最后归结为交换关联泛函。由此可见交换关联泛函在整个密度泛函理论中拥有非常重要的地位。因此寻找一个能够广泛应用的交换关联泛函就成为密度泛函理论后续发展的重点。

最常用的交换关联泛函就是局域密度近似(Local Density Approximation,简称 LDA)。局域密度近似起源于 TFD 理论。在局域密度近似中,交换能是均匀电子气的交换能,关联能则是拟合自由电子气的结果。目前公认的最精确的结果是 D. M. Ceperley 和 B.J. Alder 利用量子蒙特卡罗方法模拟出来的结果^[30],这个结果被 J. P. Perdew 和 Alex Zunger 参数化^[31]。其具体表达式如下

$$x(r_s) = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}$$

$$c(r_s) = \begin{cases} A + B r_s + C \ln r_s + D r_s \ln r_s & r_s < 1 \\ \frac{1}{(1 + \frac{1}{r_s} \sqrt{r_s + 2 r_s})} & r_s > 1 \end{cases}$$

上述公式中 $r_s = \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$ 。交换关联泛函被分成两个部分:交换能 x 和关联能 c 。交换能 x 直接来源于 Dirac 的结果。关联能 c 分成高密度 $r_s < 1$ 和低密度 $r_s > 1$ 两部分。针对自旋非极化(U)和自旋完全极化(P)的均匀电子气拟合出两套系数。

$$A^U = -0.048 \quad B^U = -0.0116 \quad C^U = 0.0311$$

$$D^U = 0.002$$

$$A^P = -0.0269 \quad B^P = -0.0048$$

$$C^P = 0.01555 \quad D^P = 0.0007$$

$$U = -0.1423 \quad U_1 = 1.0529 \quad U_2 = 0.3334$$

$$P = -0.0843 \quad P_1 = 1.3981 \quad P_2 = 0.2611$$

对于自旋极化的系统,最简单的做法就是对自旋非极化(U)和自旋完全极化(P)的关联泛函进行插值。

与其它解决多体问题的理论方法相比,局域密度近似在许多情况下是一个很好的近似。对于许多半导体和金属的晶格常数、结合能、价带等物理性质,局域密度近似可以给出符合实验的结果。但是,对于分子的结合能、半导体的禁带宽度等等,局域密度近似与实验结果不符合。

这促使研究人员努力地寻找各式各样的方法去修正局域密度近似,解决局域密度近似中存在的问题。目前最常用的方法就是对局域密度近似添加密度梯度修正。这种交换关联泛函被称为广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation,简称

GGA)。由于研究人员可以通过许多不同的方法对交换关联泛函进行密度梯度修正,因此广义梯度近似存在许多种形式。常用的广义梯度近似有:Perdew 和 Wang 于 1991 年提出的交换关联泛函(PW91)^[32];Perdew, Burke 和 Ernzerhof 于 1996 年提出的交换关联泛函(PBE)^[33];Becke 于 1988 年提出的交换泛函(B88)^[34];Lee, Yang 和 Parr 在 1988 年提出了关联泛函(LYP)^[35]等等。与局域密度近似相比,广义梯度近似在许多情况下对于系统总能量、固体结合能和晶格常数的计算结果会更好,但并不是在任何情况下广义梯度近似的计算结果都比局域密度近似优越。

1.6 赝势方法

在实际物理系统中,只有最外壳层的若干电子才会随外界环境的变化而变化,内壳层电子基本上感受不到外界环境的变化。如果在实际计算过程中考虑这些内壳层电子,那么计算量就会急剧增加。为了解决这一问题,常用赝势方法^[36]和投影缀加波(PAW)方法^[37]。这里我们主要介绍一下赝势方法。

赝势方法是将多电子系统被划分为芯电子系统与价电子系统,把芯电子对外的影响等价成一个势场,这个势场复制了真实芯电子系统的物理特性,使得价电子在这个势场中的行为与在真实多电子系统中的行为是完全等价。

多电子系统的哈密顿量用 H 来表示。 E_c 和 $|c\rangle$ 分别代表芯电子系统的本征能量和本征波函数, E_v 和 $|v\rangle$ 分别代表价电子系统的本征能量和本征波函数。它们满足方程 $H|v\rangle = E_v|v\rangle$ 和 $H|c\rangle = E_c|c\rangle$ 。假设 $|v\rangle$ 可以写成 $|v\rangle = |v^{ps}\rangle + A_w|c\rangle$ 。在上述公式中 $|v^{ps}\rangle$ 就是赝势波函数。由于 $|v\rangle$ 和 $|c\rangle$ 是正交归一的,所以可以得到 $A_w = -\langle c|v\rangle$ 。把 H 作用在 $|v^{ps}\rangle$ 上可以得到

$$\begin{aligned} H|v^{ps}\rangle &= H|v\rangle - A_w|c\rangle \\ &= E_v|v\rangle - A_w E_c|c\rangle \\ &= E_v|v^{ps}\rangle - E_v A_w|c\rangle + \\ &\quad E_c A_w|c\rangle \end{aligned}$$

变换后可以得到 $(H + (E_c - E_v)|c\rangle\langle c|)|v^{ps}\rangle$ 。这就是赝势波函数 $|v^{ps}\rangle$ 满足的方程。从方程中可

以看出,哈密顿量在原来的基础上附加了关于芯电子的项 $(E_c - E_v)|c\rangle\langle c|$,这一项被称为赝势。虽然从方程中求解出来的本征波函数不是真实价电子系统的本征波函数,但是本征能量还是真实价电子系统的本征能量。

目前对于第一性原理计算来说最常用就是模守恒赝势^[38,39]和超软赝势^[40]。由于模守恒赝势对于赝势波函数有严格的限制,David Vanderbilt 在 1990 年提出了超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential)^[40]。超软赝势是在模守恒赝势的基础上去掉了模守恒的限制,同时为了弥补模守恒条件引入了补偿电荷,这样就可以构建出更加平滑的赝势。超软赝势可以有效地降低平面波计算的截断能量,从而达到降低计算量的目的。

1.7 基函数

为了求解 Kohn-Sham 方程,我们需要选择一组基函数组用于展开本征波函数。原则上来说,无论选取什么基函数组都应该得到相同的计算结果。由于每种基函数组都有自身的特点,因此不同基函数组在求解 Kohn-Sham 方程时计算精度和计算量是不一样的。选择合适的基函数组对于求解 Kohn-Sham 方程来说是很重要的。

最简单,最容易实现的基函数组就是平面波基组。平面波本身是一组正交完备的周期性函数,因此非常适合用来作为周期性系统的基函数组。对于一个周期性系统来说,为了满足系统波函数的周期性要求,平面波基组的波矢只需要选取周期性系统的倒格矢。再考虑到平面波展开的收敛性,平面波基组只需要选取那些小于截断波矢的倒格矢。相对于其它基组来说,平面波基组是非常简单的,而且可以通过增加平面波的截断波矢来提高计算精度。目前常用的平面波基组计算程序有:VASP^[41]、ABINIT^[42]等。

在第一性原理计算中也可以使用火球基组(Fireball Basis Set)。火球基组是一种由局域化的原子轨道组成的基组,来源于孤立原子赝势的赝波函数^[43,48]。火球基组的表达式如下

$$l m(r-R) = R_l(|r-R|) Y_{lm}$$

其中 l 和 m 是角量子数和磁量子数, R_l 是径向波函数, Y_{lm} 是角向球谐函数, r 表示实空间坐标, R 表示原子坐标。从上式中可以看出火球基组可以分成两个部分:径向波函数和角向波函数。径向波函

数是孤立原子势加上一个额外的限制势垒以后求解出来的本征波函数,这样得到的本征波函数在实空间中更加局域化。火球基组的径向波函数存在一个截断半径,在截断半径之外径向波函数为零。对于使用 SZ、DZ 和 TZ 基组的计算结果与平面波的计算结果差别比较大,而 SZP 的计算结果与平面波的计算结果差别较小,DZP、TZP、TZDP、TZTP 和 TZTPF 的计算结果与平面波的计算结果基本上没有差别。

1.8 Kohn-Sham 方程的求解方法

在 Kohn-Sham 方程中哈密顿量与电荷密度是有关联的,因此求解 Kohn-Sham 方程是一个非线性的本征值问题,需要通过自洽求解。Kohn-Sham 方程可以写成如下形式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ionel}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

其中电子和离子之间的相互作用势 $V_{\text{ionel}}(\mathbf{r})$ 是外势场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, 交换关联势 $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{n(\mathbf{r})}$ 。

根据势理论,电子可以被分为价电子 $n_v(\mathbf{r})$ 和芯电子 $n_c(\mathbf{r})$ 两部分。芯电子部分加上原子核产生的势场用一个等价的势来代替,这个等价的势可以分为局域势场 $V_{\text{ionel}}(\mathbf{r})$ 和非局域势场 $V_{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ 两个部分。然后对于每个原子,定义一个中性原子电荷分布,这部分电荷与价电子的数量是一样的。

在具体的求解 KS 方程上,发展起来了许多高效的计算方法,使得密度泛函理论不断的发展和完善。许多优秀的通用程序相继出现,比如平面波势的程序 VASP^[41], 原子局域轨道方法的 SIESTA^[44], 局域轨道基组的 Gaussian^[45], 全势线性缀加平面波和局域轨道的 WIEN^[46] 等等。VASP 的主要特点是,较早的实现了超软势,计算量相对模守恒势的方法大为减小,后来加入了对 PAW 方法的支持。VASP 嵌入的许多算法,大大提高了收敛速度。Gaussian 是量子化学中最流行的计算软件,因为使用高斯型原子局域基组而得名。Gaussian 中有包括密度泛函理论在内的许多计算模型,03 年的新版本中加入了周期性边界条件来研究固体。SIESTA 软件包的目标是用线性标度的算法来把计算量扩展到上千个原子。它使用数值原子轨道和模守恒势,在实空间网格上计算 Hartree 和交换关

联势。WIEN 由于是全电子的方法,精度非常高,并且考虑了相对论效应,同时它还包括声子,自旋极化,轨道极化和光学吸收的特性。

1.9 非平衡格林函数方法

非平衡格林函数是量子输运计算的核心,利用非平衡格林函数理论可以确定电荷在非平衡态下的分布,从而可以自洽求解系统在非平衡态下的 Kohn-Sham 方程。对于介观系统的输运计算来说,用常规的对角化方法去确定系统的电荷分布是行不通的,我们需要使用非平衡格林函数方法^[47,48]。非平衡格林函数方法中最关键的问题就是求解系统的推迟格林函数 G^R 。

原则上来说,求解系统的推迟格林函数对于系统的超元胞是没有特殊要求的,但是,由于哈密顿矩阵是一个无限大矩阵,推迟格林函数也就是一个无限大矩阵,为了使得理论推导和计算程序更简便,考虑到我们所要研究的对象只是中心散射区部分,只需要求解出中心散射区部分的推迟格林函数。中心散射区部分的推迟格林函数可以通过如下方法求解

$$G^R = \begin{bmatrix} H_{i,l}^E & H_{l,c}^E & 0 \\ H_{c,l}^E & H_{c,c}^E & H_{c,r}^E \\ 0 & H_{r,c}^E & H_{r,r}^E \end{bmatrix} \begin{matrix} - & & \\ & R & \\ & & R \end{matrix}^{-1}$$

上述公式中 ϵ_i^R 表示左电极的自能, ϵ_r^R 表示右电极的自能。左电极和右电极的自能的表达式如下

$$\epsilon_i^R = \begin{bmatrix} H_{i,l-1}^E g_l^R H_{l,i+1}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_r^R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{r,r+1}^E g_r^R H_{r,r-1}^E \end{bmatrix}$$

在自能的表达式中 g_l^R 和 g_r^R 分别表示左、右电极的表面格林函数。表面格林函数可以通过两种完全不同的方法来求解:迭代方法^[49] 和布洛赫波方法^[50]。

在非平衡态下电荷密度可以通过对非平衡格林函数 $G^<$ 做积分来求解。 $G^<$ 可以通过公式 $G^< = G^R < G^A$ 来计算。公式中 G^R 为推迟格林函数, G^A 为超前格林函数。推迟格林函数在此之前已经求解出来了,而超前格林函数是推迟格林函数的复共轭。

由此可得电荷密度的计算公式

$$\begin{aligned}
 n &= -i \int \frac{dE}{2} G^< = -i \int \frac{dE}{2} G^R < G^A a \\
 &= -i \int \frac{dE}{2} G^R <_{eq} < G^A - i \int \frac{dE}{2} G^R <_{neq} G^A \\
 &= n_{eq} + n_{neq} \\
 n_{eq} &= -i \int \frac{dE}{2} G^R <_{eq} G^A \\
 &= i \int \frac{dE}{2} G^R f_0 \left(\begin{matrix} A \\ - \\ R \end{matrix} \right) G^A \\
 &= -i \int \frac{dE}{2} f_0 (G^A - G^R) - \frac{1}{2} dE f_0 \text{Im}(G^R) \\
 n_{neq} &= -i \int \frac{dE}{2} G^R <_{neq} G^A \\
 &= -i \int \frac{dE}{2} G^R (i(f_l - f_0) l + i(f_r - f_0) r) G^A \\
 &= \frac{dE}{2} (f_l - f_0) G^R l G^A + \frac{dE}{2} (f_r - f_0) G^R r G^A
 \end{aligned}$$

用 μ_l 表示左电极的化学势, μ_r 表示右电极的化学势。选取 $\mu_{\min} = \min(\mu_l, \mu_r)$ 和 $\mu_{\max} = \max(\mu_l, \mu_r)$, 它们相对应的费米分布函数为 f_{\min} 和 f_{\max} 。如果选取 f_0 为 f_{\min} 那么电荷态密度的计算公式就可以写成

$$n = \frac{1}{2} dE f_{\min} \text{Im}(G^R) + \frac{dE}{2} (f_{\max} - f_{\min}) G^R l G^A$$

其中 l 表示化学势较高的电极, 左电极和右电极都有可能, 在计算过程中确定。

在对格林函数积分时我们使用复能量空间围道积分的办法, 图 1 是围道积分的示意图。对于平衡部分 n_{eq} , 由于推迟格林函数在上半个复能量平面内没有极点, 所以对于推迟格林函数的积分可以通过复平面围道积分去求解 (如图 1 中从 E_{\min} 到 μ_{\min} 之间的积分)。对于非平衡部分 n_{neq} , 推迟格林函数在上半个复能量平面内没有极点, 而超前格林函数在下半个复能量平面内没有极点, 可是积分时同时需要推迟格林函数和超前格林函数, 因此这部分积分只能在实轴上进行 (如图 1 中从 μ_{\min} 到 μ_{\max} 之间的积分)。

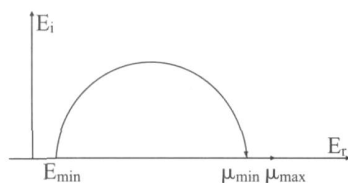


图 1 格林函数的复平面围道积分示意图

应用非平衡格林函数方法, 我们可以自洽求解开放式两端点系统, 得到开放式两端点系统的哈密顿量和电荷密度。当自洽计算完成以后, 再使用非平衡格林函数方法求解开放式两端点系统的传输系数和隧穿电流。传输系数 T 和隧穿电流 I 的计算公式如下所示

$$T(E) = \text{Tr} [\Gamma_l(E) G^R(E) \Gamma_r(E) G^A(E)]$$

$$I = \frac{2e}{h} \int dE (f_{\max} - f_{\min}) T(E)$$

1.10 STM 图象及图谱的计算模拟

扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscopy) ^[51] 自 1982 年发明以来, 得到了广泛的应用。人们不仅可以从纳米尺度上观察原子的表面形貌, 并可以利用扫描隧道谱研究表面的局域态密度信息, 更可以对样品表面形貌进行原子尺度上的调控。通过 STM 测量可以得到一阶和二阶扫描隧道谱。一阶微分谱可用来研究电子局域态密度在能量 (dI/dV 谱) 和空间 (dI/dV Mapping) 上的分布。而近年来发展起来的非弹性电子隧穿谱 (STM-IETS) ^[52], 可以得到二阶微分谱 ($d^2 I/dV^2$ spectroscopy) 和二阶微分像 ($d^2 I/dV^2$ Mapping), 反应了分子的非弹性隧穿过程, 从而可以研究分子的振动特性。

与蓬勃发展的实验方法相比, 理论模拟则显得更加生机盎然。从早期的 Landauer-Büttiker 微扰公式, Tersoff-Hamann 近似^[53], Chen 的修改的 Bardeen 近似^[54], 到 Joachim 的电子散射量子化学 (Elastic Scattering Quantum Chemistry, ESQC) ^[55]。在最流行的 Tersoff-Hamann 模型中, 当针尖与样品间的相互作用较弱时, 在低温和小偏压下可以用 Bardeen 的一级微扰理论来计算隧穿电流, 也就是把针尖尖端周围看成球面波, 隧穿电流正比于针尖位置处的局域态密度。显然该方法具有一定的局限性。随之而来的就是修改的 Bardeen 近似, Chen 等人利用修正的矩阵元方法, 考虑了针尖波函数的不同形状来计算 Bardeen 隧穿矩阵元。而 ESQC 方法则是将样品、真空、针尖看成半无限的三明治结构, 用非平衡格林函数方法求解隧穿矩阵元, 也得到了很多与实验一致的结果。

STM 模拟大概需要以下几个步骤: 首先, 依据实验或理论建立一个理想的表面模型和针尖模型; 其次, 模拟针尖和样品的相互作用; 考虑这些相互作用后计算电流, 构建理论的 STM 图像; 最后, 把所

获得 STM 图像与实验结果进行比较。在实际的 STM 理论模拟中,表面模型的建立相对较为简单,但是针尖的微观大小以及形状对样品-针尖界面的相互作用有重要影响,因此,针尖模型的好坏往往决定了所成像的质量。

(1) 表面及针尖模型的构建。对于 STM 图像的模拟,首先要了解所研究表面的结构,表面结构的建立可以根据已知的实验数据,STM 的发明在很大程度上对表面结构的获得提供了直接的图像。如 Si(111)-7x7 表面的 STM 图像清楚的显示了其重构模型。

针尖模型的建立最为重要。在 STM 实验中,针尖状态往往决定着实验图像的质量。常用的 STM 针尖有钨针尖,另外还有其他一些 Pt, Ir, PtIr 合金等针尖。实验上先把这些针尖放在 NaOH 的溶液中刻蚀成尖端大概 20 ~ 100 nm 的直径^[56]。要想获得原子级分辨的图像,需要很尖的针尖。由于针尖的结构无法通过实验准确了解,因此,针尖模型的构造对 STM 理论模拟图像能否与实验结果一致至关重要。在 Tersoff-Hamann 近似下,针尖用一个球形波函数来代替,这种近似能定性地解释实验图像,却不能定量解释实验。解决办法就是用不同的针尖模型来模拟 STM 图像,然后跟实验图像去对比。比如,模拟半导体表面可以用一个钨的金字塔针尖,而金属表面则用一个尖端包含样品表面原子的针尖比较好。有时候,变换针尖的取向也是一个比较不错的选择,但是大多数情况下,针尖的成分起决定作用。

针尖和样品之间的相互作用有微观的化学作用,也有宏观的范德华力作用,以及静电相互作用。而在 STM 模拟中,不可能考虑到所有的相互作用,只有要得到原子级分辨的图像时,才有必要考虑微观的化学相互作用,而一般情况这些力都可以看做是微扰,用微扰理论来处理即可。

(2) 电流的计算。电流的计算大致有以下几种方法:(i) Tersoff-Hamann 近似^[57],此时只考虑样品的电子结构,(ii) 转移矩阵或者 Bardeen 近似^[58],此时针尖的电子结构考虑在整个计算中,(iii) 散射矩阵或者 Landauer-Bütiker 方法^[59],其中包含了隧穿电子的起始态和最终态的所有路径,(iv) Keldysh 或非平衡格林函数方法 (nonequilibrium Green's function approach)^[60],这种方法考虑了电子-电子,电子-声子散射的非弹性效应。

(i) Tersoff-Hamann 方法

Tersoff-Hamann 方法是目前应用最广的方法。在该模型中,当针尖与样品间的相互作用较弱时,在低温和小偏压下可以用 Bardeen 的一级微扰理论来计算隧穿电流,也就是把针尖尖端周围看成球面波,隧穿电流正比于针尖位置处的局域态密度。

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

上式中, E_F 为样品的费米能级, $\rho(r, E)$ 为样品的局域态密度,其定义为

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

这里 ψ_i 和 E_i 分别是样品的波函数和能级。

(ii) Bardeen 近似

在转移矩阵方法中,隧穿过样品和针尖的电流可以用样品和针尖的电子态来描述,公式如下

$$I = \frac{4e}{h} \int_0^{eV} dE \rho_s(E_F - eV + E) \rho_t(E_F + E) | M |^2$$

$$M = - \frac{\hbar}{2m} \int ds (\psi_s^* \mu - \mu \psi_t^*)$$

这里, ψ_s 和 ψ_t 分别是样品和针尖单电子的波函数, V 是样品和针尖之间的电压。矩阵元 M 是标量,描述了样品和针尖在真空区域波函数交叠的程度。

(iii) 散射矩阵或者 Landauer-Bütiker 方法^[61]

在散射方法中,隧穿矩阵元通常是用 Landauer-Bütiker 公式来计算的。

隧穿结的电导用透射几率和反射几率的比来表示,而反射几率可认为是 1

$$G = \frac{I}{V_{bias}} = \frac{e^2}{h} \frac{I}{R} = \frac{2e^2}{h} \cdot T$$

隧穿电流通常写成 $I(V_{bias}) = \frac{2e}{h} \int_0^{eV_{bias}} T(E) dE$

理论上讲,该方法可以用任何基组来求解,然而几乎所有程序都是基于紧束缚下的原子轨道,这是由于 STM 针尖需要横向移动扫描样品表面来获得恒流像,然而 DFT 却由于 z 方向上周期性边界条件的限制,无法获得一个大小合适的元胞来对这一问题进行处理。但是,该方法具有数学上的严谨性,而且对隧穿电流的描述也很精确。

(iv) Keldysh 或非平衡格林函数方法 (nonequilibrium Green's function approach)

该方法把针尖-真空-样品的模型考虑成双电极和势垒的模型,体系的 Hamiltonian 写成以下形式

$$H = \sum_{k, L, R} \epsilon_k c_k^\dagger c_k + H_{int}(\{d_n^\dagger\}; \{d_n\}) +$$

$$(V_{k,n} C_k^+ d_n + H. c.)$$

其中第一项包含左右电极的电子能量,第二项表示势垒区域的正交本征态,第三项表示电极中的电子和势垒相互作用项。

该方法包含了所有的非弹性过程、自旋翻转和多重散射事件,所以该方法是当前最精确的方法,它的缺点也是显而易见的,那就是特别耗时。如果忽略第三项,那么该公式可以化简成 Landauer-Büttiker 公式。

1.11 分子力学方法

第一性原理计算虽然能给出较为精确的结果,但是由于计算量大,对于较大体系的计算耗时长,特别是对有机大分子、生物分子、聚合物等,以及这些大分子在半导体、金属等基底或纳米颗粒上的自组装行为及功能特性进行研究时,不但需要了解单一分子的性质,还要对分子间的相互作用、分子与基底的相互作用有详细的研究,即使是对一些较小的分子,为了节省计算时间,如果在进行 DFT 计算之前对其吸附行为有一个大概的了解,再对其中可能的结构进行系统研究,这将大大缩短研究周期。为了解决这些问题,我们提出根据所研究体系的特性,先用分子力学方法对分子在基底上的自组装结构有一个大概的了解,再对其中几种可能的构型进行第一性原理计算,从而得到更为精确的物理化学性质。

分子力学方法 (Molecular Mechanics, MM) 起源于 1970 年前后,主要依据原子、分子的力场计算体系的各种特性。根据玻恩——奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation),计算中忽略电子的运动,将体系的能量看作原子核位置的函数。分子的力场所用到的参数均可由量子力学计算方法或实验得到。利用分子力学方法可计算复杂分子体系的稳定构想、热力学性质等,与量子力学方法相比,此方法简便快捷,在某些情况下分子力学方法的结果与量子力学方法得到的结果一致,但是所需的时间却少很多。

力场可以看作是势能面的经验表达式,是分子力学模拟的基础。针对不同的体系,力场有许多不同的形式,有不同的适用范围和局限性。但是都可以用分子内和分子间的力的形式来描述,势能主要来源于键长、键角、二面角偏离平衡位置后能量的变化,以及非键作用部分之间的相互作用能这四部分,

$$(r^N) = \sum_{bonds} \frac{k_i}{2} (r_i - r_{i,0})^2 + \sum_{angles} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{angles} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n \theta_i - \theta_{i,0})) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left[4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \right]$$

更复杂的力场还可以包含其它项,如氢键作用项等特殊项,但是这四项是最基本的。

其中第一项是键伸缩势能项,一般用谐振子模型来描述, k_i 为键伸缩的弹力常数, r_i 和 $r_{i,0}$ 为第 i 个键的键长和平衡键长,为了增加计算的精确性,有的力场还增加了二次、三次和四次非简谐振动项;第二项键角弯曲项用键角的简谐振荡来描述,这里的为键角弯曲的弹力常数, θ_i 和 $\theta_{i,0}$ 为第 i 个键角和平衡键角的角度,也可加上非简谐项以提高计算精度;第三项为二面角扭曲项,其中 V_n 为二面角扭曲的弹力常数, n 是二面角角度;第四项为非键势能项,包含不同分子的原子间,或同一分子内相隔三根键以上的原子间的作用势。在一个简单的力场中,非键作用势通常用库伦势来描述静电作用,用 LJ 势来描述范德华作用。

在进行分子力学计算时选择合适的力场是至关重要的。常用的力场有 MM 形态力场^[62-64]、AMBER 力场^[65]、CHARMM 力场^[66] 等。这里我们主要介绍一下 MM 形态力场。

MM 形态力场为 Allinger 等所发展,先后有 MM2^[62]、MM3^[63]、MM4^[64] 等。此力场适用于各种有机化合物、自由基、离子。应用此力场可以得到比较精确的构型、能量和热力学性质等。力场一般形式为:

$$U = U_{nb} + U_b + U_{\theta} + U_{\phi} + U_{el} + U_{cross}$$

其中

$$U_{nb}(r) = a \cdot \exp(-b/r) - b/(r)^6$$

$$U_b(r) = \frac{k_b}{2} (r - r_0)^2 [1 - k_b (r - r_0) - k_b (r - r_0)^2 - k_b''' (r - r_0)^3]$$

$$U_{\theta}(\theta) = \frac{k}{2} (\theta - \theta_0)^2 [1 - k (\theta - \theta_0) - k (\theta - \theta_0)^2 - k''' (\theta - \theta_0)^3]$$

$$U_{\phi}(\phi) = \frac{V_n}{2} (1 + \cos n \phi)$$

$$U_{el}(r) = k(1 + \cos 2 \theta)$$

这里 U_{el} 为库仑作用项; U_{cross} 为交叉作用项。

一个力场的定义不仅需要建立公式,还需要合适的参数。两个力场可以有相同的表达式却有完全

不同的参数,或不同的表达式却能够得到相同精度的计算结果等等,因此参数对于一个力场的定义是必不可少的。而分子模拟中用到的力场不仅能够得到准确的结构信息,还可以预测分子的其它性质,但是分子力学力场很难得到非常准确的谱的信息。由于我们主要使用分子力学方法得到粗略的结构信息,对于如何参数化以得到有关分子谱的准确信息我们这里不做展开讨论。而力场形式与参数的可移植性是衡量一个力场的重要指标。可移植性是指相同的力场形式与参数可以用来模拟一系列相关的分子,而不是只对个别分子适用。可移植性在我们用力场方法进行构型预测是非常重要的。另外,我们必须牢记力场公式是一个经验公式,没有一种力场形式是绝对“正确的”,只能是某种形式的力场更适合解释某一类体系。因此,我们只是采用力场方法对分子在基底上的吸附构型做一个初步的预测,对于一些小的体系,我们还会进一步采用第一性原理计算方法进行验证,同时进一步得到相关的物理化学性质。对较大的有机分子,这样的预测可以大大缩短我们寻找最优化吸附构型的时间。

因此,对于分子与基底之间相互作用较弱的体系,我们首先根据实验所得到的信息,如 LEED 得到的晶格信息,STM 得到的分子的大致排布方式等信息,先采用分子力学方法对有机分子在金属表面的自组装结构进行初步的构型优化,找到一个合适的能量较低的吸附位置与构型,对于较小的有机分子,进一步结合第一性原理计算方法对其准确的吸附位置与构型进行优化;对于较大的分子,在保留与基底作用较强的部分的前提下尽量将分子结构裁减到最小,采用第一性原理计算方法准确描述分子与基底的相互作用。

2 并五苯分子在 Ag 表面上的自组装及其分子力学模拟^[15]

首先,我们对并五苯在金属 Ag 单晶表面的吸附结构进行了研究。由五个苯环构成的并五苯(C₂₂H₁₄)分子由于其具有较高的迁移率,其薄膜可以用做 OTFT 的引导层^[67-73],它的电荷迁移率达到甚至超过了 Si-TFT 中无定形硅的迁移率^[72,73],从而引起了科学家和工程师的广泛兴趣^[67-78]。因此,了解并五苯分子在基底上的自组装生长机制及结构取向等,对改进基于并五苯器件的性能,扩展其应用具有重要意义。

我们首先在实验上采用自制的分子束外延(MBE)低能电子衍射(LEED)联合系统^[81]来研究 Ag(110)基底上并五苯薄膜的生长。通过 LEED 图象来观察 Ag(110)上并五苯由亚单层到单层的结构转变。在分子沉积过程中,基底一直保持在室温。图 2 显示随着分子覆盖度的增加 LEED 图象的变化过程。坩锅的温度从室温到 140 °C,LEED 图象都没有发生变化,说明没有其它分子沉积在 Ag(110)表面。当坩锅温度逐步升高到 145 °C 并加大沉积量,LEED 图像显示出明显衍射斑点(如图 2a-f),说明并五苯在 Ag(110)表面上形成了高度有序的结构。随着分子覆盖度的继续增加,衍射图样(如图 2f)没有变化,与图 2(d)相同,可知没有发生结构转变。这种衍射图样的变化过程说明在室温下 Ag(110)表面上的并五苯分子在成核和生长初期有很高的流动性,分子与基底间的作用很弱;该分子体系没有出现沉积量引起的结构转变,因此,覆盖区域在侧向生长的过程中内部结构并没有发生变化。提高电子能量则出现了更多的衍射斑点(图 2(g)),这是由两个以通过 Ag(110)基底晶轴的镜面呈镜像对称的区域取向造成的^[83,84]。

我们缓慢加热样品,当基底温度逐步从室温升高到 140 °C,衍射斑点的位置和强度并没有发生明显的改变。140 °C 温度下的衍射图像与室温时的衍射图象(图 2(f))相似,说明在加热过程中没有发生结构转变。但是,当样品温度提高到 145 °C,即接近标准的薄膜制备温度时,LEED 斑点逐渐变暗(图 2(i)),最后消失,说明基底上的分子脱附了。如果分子与基底存在共价键,银表面上分子的脱附温度应该高于分子的升华温度^[82,84]。此处脱附温度约为 145 °C,略低于升华温度,同样说明分子与基底间没有化学键相连,相互作用应为范德华力。

根据该 LEED 图象(图 3(a)),我们给出了分子结构示意图如图 3(b)。并五苯分子的单胞矢量(b_1, b_2)与基底的基矢(a_1, a_2)也一同给出。Ag(110)的单胞矢量值分别为 $a_1 = 2.889 \text{ \AA}$, $a_2 = 4.086 \text{ \AA}$ 。分子结构与 Ag(110)基底之间的关系如图 3(b)所示,可以用矩阵表示成

$$\text{Pentacene} = \begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix} \text{Ag}(110)$$

根据该矩阵,可计算得并五苯单位矢量分别为 $b_1 = 9.582 \text{ \AA}$ 和 $b_2 = 16.597 \text{ \AA}$,之间夹角为 $\theta = 125.26^\circ$, b_1 与第一基底矢量 a_1 的夹角为 $\alpha = 25.24^\circ$ 。这是

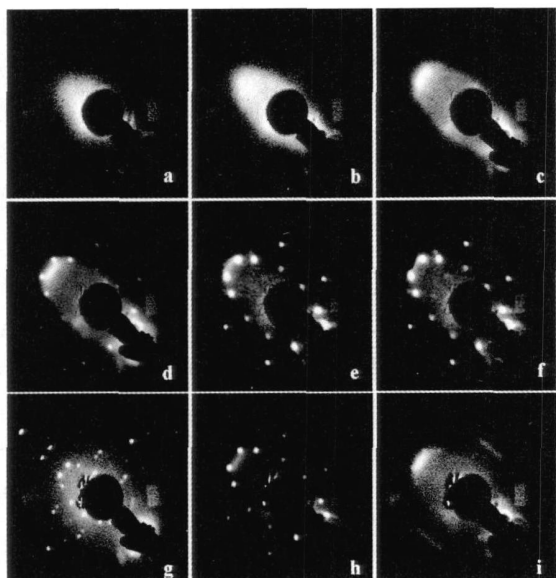


图 2 分子蒸发过程中并五苯在 Ag(110) 基底上的原位 LEED 斑点: (a) 电子束能量 $E = 13 \text{ eV}$, 基底温度 $T_s = 20$, 蒸发温度 $T_v = 145$, 沉积时间 $t = 20 \text{ s}$; (b) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 20$, $T_v = 150$, $t = 30 \text{ s}$; (c) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 20$, $T_v = 151$, $t = 40 \text{ s}$; (d) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 20$, $T_v = 152$, $t = 50 \text{ s}$; (e) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 20$, $T_v = 153$, $t = 60 \text{ s}$; (f) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 20$, $T_v = 154$, $t = 65 \text{ s}$; (g) $E = 34 \text{ eV}$, $T_s = 20$, $T_v = 154$, $t = 65 \text{ s}$; (h) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 140$; (i) $E = 13 \text{ eV}$, $T_s = 145$

我们从实验上能够得到的所有关于分子在基底上自组装结构的信息, 虽然并五苯在 Cu(110)^[78]、Si(001)^[79] 表面, 以及其它芳香分子吸附在 Ag(110) 表面^[80] 时分子平面都平行于基底表面, 我们并不能肯定并五苯分子在 Ag(110) 上也采取相同的平行于基底表面的构型。同时, 并五苯相对基底银原子的吸附位置也是不能确定的。如何确定 Ag(110) 上并

五苯分子的吸附位置及主轴取向, LEED 实验并不能给出确切的结果, 因此, 通过理论计算对它的吸附位置进行系统的研究势在必行。

从实验上我们知道并五苯分子与基底之间的相互作用主要是范德华力, 并没有化学键相连, 同时, 由于计算条件所限制, 对于这样大的一个分子体系加上基底, 采用第一性原理计算在当时几乎不可能实现, 因此, 我们采用分子力学方法对并五苯分子在 Ag(110) 上的各种可能的吸附位置和取向进行计算。首先, 为了验证我们对并五苯分子与 Ag 基底间的相互作用是否正确, 我们采用第一性原理计算方法对苯分子在 Ag 基底上的各种可能吸附构型进行了计算, 发现苯在 Ag 基底上呈物理吸附, 没有化学键相连, 同时分子中心正对基底 Ag 原子的构型的能量最高。由于并五苯是由五个苯环构成的一个大的共轭体系, 其吸附行为应该与苯分子相同, 所以, 我们从理论上也证实了并五苯与 Ag 基底间的相互作用较弱。因此, 我们采用分子力学的方法对并五苯在 Ag 基底上的各种可能构型进行研究是可行的。

我们采用从 MM2 发展而来的 MM + 力场, 通过将能量极小化来得到模型系统的平衡构型。首先用 MM + 力场计算单个并五苯分子在不同层数的 Ag(110) 基底上的吸附能, 发现六层银原子足以模拟 Ag 基底^[85]。然后, 计算单个并五苯分子在 Ag(110) 上三种可能的吸附模式, 即“站立”、“侧躺”和“平躺”(如图 4(c))。这三种吸附模式的中任何一种都可能七种不同的分子长轴取向(如图 4(a)), 同时, 分子平面中心在基底上可以处于几种不同的位置(如图 4(b))。因此, 我们将并五苯中离表面最近的碳(或氢)原子与 Ag 基底第一层原子的初始距离设为 5 \AA , 对所有可能的构型进行了优化。优

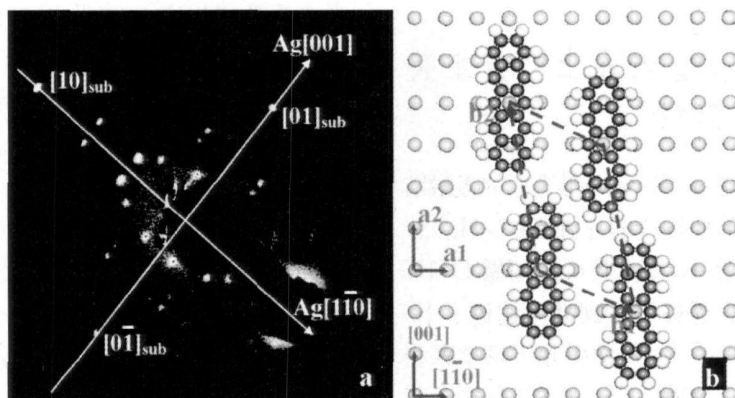


图 3 并五苯在 Ag(110) 基底上形成的高度有序自组装结构: (a) 电子束能量 34 eV 时的 LEED 斑点显示了以基底晶轴方向为镜面的两个对称区域; (b) 实空间结构示意图, 其中 $b_1 = 3a_1 - a_2$, $b_2 = -a_1 + 4a_2$, $b_1 = 9.582 \text{ \AA}$, $b_2 = 16.597 \text{ \AA}$

化过程中,Ag 基底保持固定,仅放开分子坐标。计算后可得到单点能(E_p)和优化后能量(E_{opt})。优化后,不论是“站立”还是“侧躺”的分子都转变成了“平躺”模式,如图 4(d)和 4(e)。而且,优化结果显示,虽然分子平面中心有七种初始位置,最后都移动到了桥-U 的位置(两个相邻的顶端 Ag 原子中间)。此外,分子的长轴最终都转到了两个最适取向中的一个:一个平行于与基底[001]方向(图 4(d));另一个则是中心苯环位于桥-U 位置,分子两端的两个苯环位于桥-L 位置(基底第一层相邻的两个较低的银原子之间)(图 4(e))。

由于上面的计算针对的是单个分子在基底上的吸附构型,没有考虑到分子与分子间的相互作用,为了精确找出单层膜中“平躺”模式的并五苯分子的最佳取向,我们计算了吸附在 Ag(110)基底上的并五苯分子 5×5 单胞。基于单个分子的计算结果,我们提出并五苯分子在 Ag(110)基底上四种可能的分子取向 A, B, C 和 D。晶格参数 b_1, b_2 和分子单胞与 Ag(110)单胞取向关系从 LEED 实验图象推出(如图 5(a)和 5(b))。分子层到基底表面第一层的初始距离设为 5 Å。优化后,可清楚地看出 A 取向和 B 取向的分子都

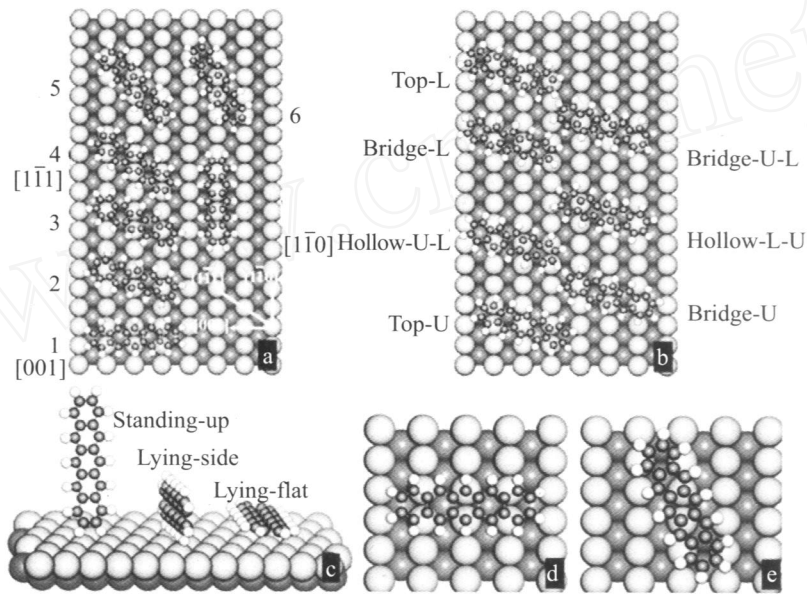


图 4 单个并五苯分子在 Ag(110)上的优化构型示意图:(a) 七种分子长轴取向:取向 1、4 和 7 沿[001]、[1-11]和[1-10]方向;(b) 其中吸附位置;(c) 三种吸附模式;(d) 分子长轴沿基底[001]方向的优化构型;(e) 另一最稳定吸附构型。两种构型分子中心都在桥-U 位置,只是分子长轴取向不同

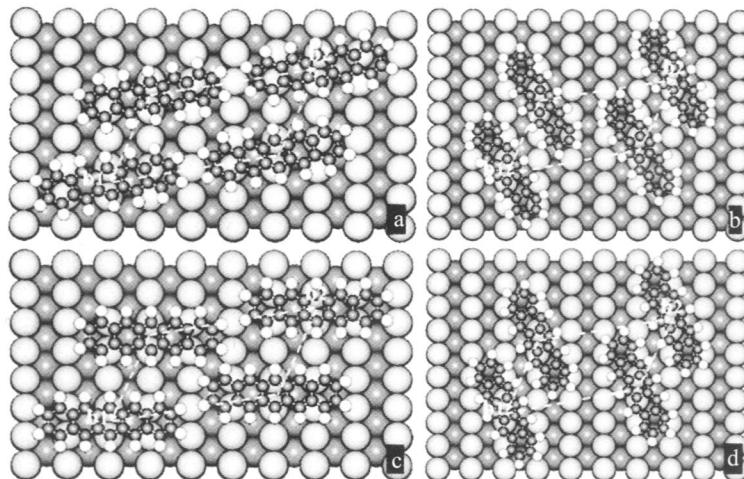


图 5 并五苯分子在 Ag(110)基底上的四种可能自组装结构:(a) 取向 A:沿分子晶格格矢 b_2 方向;(b) 取向 B:沿 $2b_1 - b_2$ 方向;(c) 取向 C:沿基底[001] 方向;(d) 取向 D

有点偏离其初始取向。取向 A 最终变为取向 C (如图 5(c)), 而取向 B 变为取向 D (如图 5(d))。无论取向 A 还是取向 B , 并五苯分子层到基底表面的距离最终都降至 3.3 \AA 左右。我们也计算了取向 C 和取向 D 的 E_{sp} 和 E_{opt} 。结果与取向 A 和取向 B 相同, 并五苯分子层到基底表面的距离也降至 3.3 \AA 左右, 说明取向 C 和取向 D 为分子在 $\text{Ag}(110)$ 基底上的最优取向。计算所得晶格参数与从 LEED 图像推得的结果相当一致, 误差仅为 $\pm 5\%$ 。我们通过 LEED 实验结果, 采用分子力学方法, 结合第一性原理计算, 系统地研究了 $\text{Ag}(110)$ 上并五苯分子的自组装结构。计算结果显示, 并五苯分子与基底之间为范德华力相互作用, 与实验一致。分子平面平行于 $\text{Ag}(110)$ 表面, 吸附位置为分子中心在桥-U 位置, 分子长轴沿着两个最适取向中的某一个, 有这两种可能的自组装结构形成的晶格矢量也与实验上得到的晶格矢量一致。这种分子力学结合第一性原理计算的方法不仅缩短了理论计算的时间, 而且对今后研究类似体系的吸附行为提供了一种简便快捷的方法。

3 非模板选择性自组装: PTCDA 和 DMe-DCNQI 在 Ag 表面的吸附生长特性^[8]

上一节我们对并五苯分子在 $\text{Ag}(110)$ 上自组装结构进行了实验与理论研究, 理论计算对实验上得到的构型进行了确认。以苯环为主要结构的分子在金属单晶基底上的自组装主要依赖于分子-分子、分子-基底间的弱相互作用, 而具有官能团的分子与金属单晶表面原子可能存在较强的相互作用。本节我们将对带有官能团的分子的吸附特性进行研究。

具有特定功能的有机分子低维纳米结构等是分子电子器件的基础和核心, 也是研究分子电子器件量子效应与调控技术的重要载体^[1~5]。对功能分子体系的组装与结构进行调控, 进而实现对其量子效应的调控, 是构建分子电子器件的一个重要环节。如何将分子可控制地自组装到金属电极(或半导体)表面上的指定位置, 是构建分子电子器件的主要问题之一。目前主要采用基于 SPM 的分子(原子)操纵技术和模板法, 如何采用非模板方法实现功能纳米结构的可控自组装和选择性吸附极具挑战性, 是分子电子器件和纳米催化的重要基础问题。我们从实验上发现了一种采用非模板方法实现分子的可控组装的方法, 同时, 通过第一性原理计算揭示了这种非模板选择性自组装的物理机制, 进一步给出了分子与基底间相互作用的本质。

由于功能基团的不同, 具有相同骨架结构的有机分子呈现出不同的物理化学性质, 为了利用有机分子的这种特性, 探索有机分子的选择性吸附行为, 进而实现非模板自组装, 我们选定了两种具有类似芳香结构骨架的, 不同官能团(酸酐基团和氰基)的有机分子, PTCDA 和 DMe-DCNQI(如图 7(a), (b)), 选择了一个具有不同台阶面的基底 $\text{Ag}(775)$ ((111) 台面和(221) 台面), 从实验和理论上研究了两种有机分子在 Ag 单晶不同表面上的吸附行为。实验上我们发现在 $\text{Ag}(775)$ 基底上 PTCDA 分子会完全吸附在(111) 台阶面上, 而 DMe-DCNQI 分子则完全吸附在(221) 台阶面上, 实现了非模板选择性自组装^[8]。同时还阐明了 PTCDA 分子与基底原子之间的相互作用机制, 提出了 PTCDA 与基底之间的相互作用是通过分子末端官能团的氧原子实现, 中心的共轭区域与基底相排斥, 理论模拟得到的氧原子的 NIXSW 相干长度以及碳原子的 K X-ray 吸收谱与实验结果符合得很好^[86~88]。

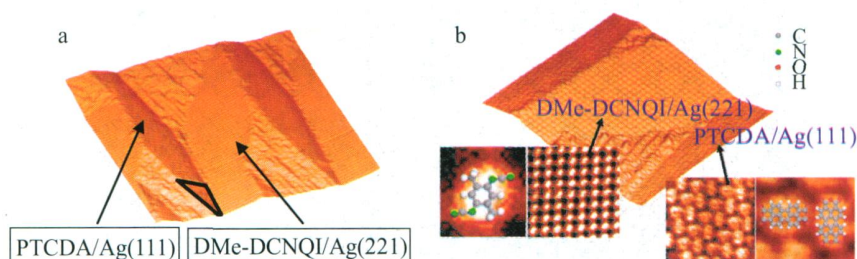


图 6 PTCDA 和 DMe-DCNQI 在 $\text{Ag}(775)$ 基底上的 STM 图, 样品偏压为 0.8 V , 隧道电流为 0.1 nA 。(a) $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, PTCDA 和 DMe-DCNQI STM 图, DMe-DCNQI 先蒸, PTCDA 在(111) 台面上自组装(如图中灰色箭头所指), DMe-DCNQI 在(221) 台面上自组装(如图中黑色箭头所指), 图中还可看见未被覆盖的区域(图中三角形区域); (b) $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$, PTCDA/ (111) 和 DMe-DCNQI/ (221) STM 图

实验采用的 Ag(775) 基底在经过处理后主要拥有两种台面,平坦的(111) 台面和拥有台阶的(221) 台面。在顺序将两种分子在超高真空腔内沉积到 Ag(775) 基底上之后,在 330 ~ 340 K 退火,得到了 PTCDA 在(111) 台面上以及 DMe-DCNQI 在(221) 台面上的自组装有序结构,相应的 STM 图像见图 6 (a) 和(b)。通过控制每种分子的沉积总量,就能够使得 PTCDA 完全吸附在(111) 台面上,而 DMe-DCNQI 完全吸附在(221) 台面上,并形成自组装有序结构。

对于这样大小的分子,采用第一性原理方法进行计算量很大,如果能采用分子力学方法进行研究将会大大节省时间。从上一节对并五苯的研究中我们发现,苯环结构与 Ag(111) 的相互作用很弱,而 PTCDA 与 DMe-DCNQI 的结构中都有苯环结构,但是,它们分别带有酸酐和氰基官能团,这两种基团与基底相互作用的强弱我们并不知道。因此,我们首先对带有这两种官能团的简化结构进行了第一性原理研究,计算中发现,这两种基团与 Ag(111) 基底能够形成化学键,有很强的相互作用。因此,对于这两种分子我们不能采用分子力学方法进行研究。

我们首先计算了 Ag 体结构晶格参数,根据分子大小及实验得到的晶格参数截取 Ag(111) 和 Ag(221) 表面,在此基础上研究两种分子在不同表面的吸附结构及电子态结构等。所有计算均采用基于密度泛函理论(DFT) 的 VASP 软件包^[41]。在进行结构优化和电子结构的计算中,采用广义梯度近似(General Gradient Approximation (GGA) Functional) 的 PW91 的交换关联泛函^[32] 处理交换关联能,选择了超软赝势(Ultra Soft Pseudopotential, USPP)^[40] 来描述电子-离子相互作用,价电子 Kohn-Sham 波函数采用平面波(PW) 基组展开,不可约布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法来划分 k 点网格,采用 Blochl 等修正的 Linear-Tetrahedron 方法来精确计算总能。由于体系较大,构型优化时我们仅进行了伽马点的计算,总能及电子结构计算时采用 $2 \times 2 \times 1$ 的 k 点。构型优化收敛判据设为每个原子受力小于 0.02 eV,能量截断 400 eV。经测试,模型选用六层基底模拟真实表面,真空层厚度取 1 nm,计算时放开上面四层 Ag 进行弛豫。

理论计算得到的 PTCDA 及 DMe-DCNQI 分子在不同银基底上的自组装结构如图 7 所示。结果表明 PTCDA 在(111) 台面上的吸附能大于其在(221)

面上的吸附能(0.54 eV, 0.22 eV); DMe-DCNQI 在(221) 和(111) 两种台面上的吸附能都较大,分别为 1.46 eV 和 1.36 eV,更易于在(221) 台面上沉积。计算得到的结果与实验结果相一致。尽管 PTCDA 在两种台面上的吸附能都较小,但是在分子沉积和自组装成有序结构的过程中都起了很重要的作用。同时虽然 DMe-DCNQI 在两种台面上的吸附能都较大,且仅相差 0.1 eV,但是在分子对两种台面的选择性吸附中却起了决定性的作用,对(221) 台面的选择概率在实验温度(室温) 下为 e^4 , 接近 60 : 1,与实验结果一致,在没有 PTCDA 沉积的情况下,实验上观察到 DMe-DCNQI 同样只选择沉积在(221) 台面上。

为了探索控制分子在不同基底上选择性沉积的机制,我们对 DMe-DCNQI 在不同宽度与高度的台阶面上的吸附进行了系统研究。由于 PTCDA 分子尺寸较大,我们选取了一个与 PTCDA 类似的分子 NTCDA,对其在不同台阶上的吸附行为进行了研究。计算结果(见图 7) 表明,分子与基底之间主要通过末端的氧原子或氮原子与基底上的银成键来实现,在(111) 台面上,中心区的苯环结构呈拱形远离基底(如果去掉两端的官能团,分子平面与基底平行且分子基底间距大于 3 Å)。而在有台阶的表面,由于台阶的存在抬高了分子的一端,使得在原本应该呈拱形的中心苯环区域由于一端的抬高而被拉平,从而使得体系更稳定。从我们采用的几种台阶表面来看,具有四个原子宽度,一个原子台阶高度的台阶表面更有利于这两种分子的吸附,再增加台阶的高度和宽度对分子的吸附能没有明显的改变。

从图 7 可以看出,分子与基底间主要通过 O 或 N 成键,而中心区的苯环与基底是排斥的,这与一些文献的报道的成键主要通过中心区苯环的电子与基底成键不同。通过我们计算得到的模型对文献中提到的实验数据进行模拟,也与他们的实验结果相吻合^[86-88]。

文献[89]报道了关于 PTCDA 的实验及理论结果,计算发现分子中心区域仅有微量的电荷转移,从而从一定程度上削弱了他们关于中心苯环区域与基底成键的结论。文献[87]报道了 PTCDA 在 Ag(111) 基底上沉积的单层膜中 C 的相干长度的数据,他们从实验得到的 NEXAFS 谱中得到 C 的相干长度为 2.86 Å。我们采用前面得到的 PTCDA/Ag(111) 的优化构型,计算了 C 和 O 的相干长度,

发现对于 C 原子,相干长度介于 $3.2 \sim 3.6 \text{ \AA}$ 之间,而不是 2.86 \AA 。我们注意到文献[87]中 C 峰峰顶较为平坦,这就意味着 C 离基底的距离应该有一定的范围,这与我们优化得到的 PTCDA 在 Ag(111)

上的构型成拱形相一致。我们同样优化了当 PTCDA 平行于基底的构型,发现这种构型比拱形结构能量高 0.2 eV ,虽然我们使用的计算方法与文献[89]不同,但是,两种结构的能量差是一致的。

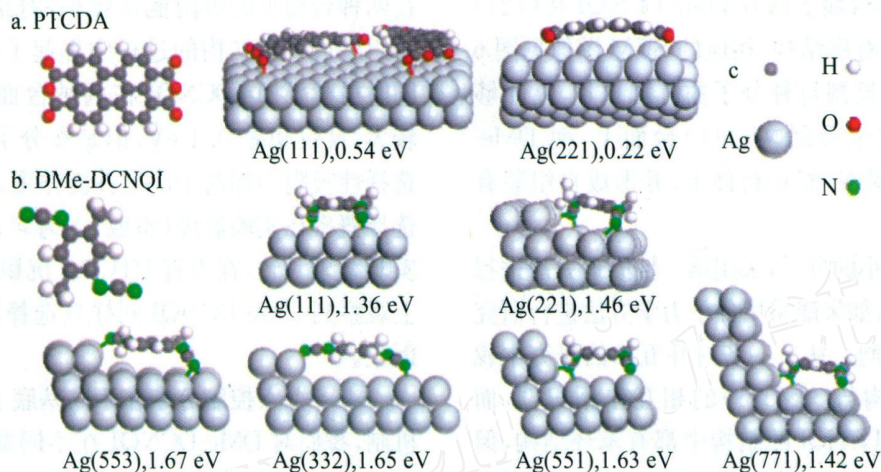


图 7 第一性原理计算优化得到的 PTCDA 和 DMe-DCNQI 在 Ag(111) 和其它台阶面上的吸附构型,图中还同时标示了相应的吸附能大小

文献[88]中报道近边 X 射线吸收谱发现 PTCDA/Ag(111) 单层膜的 C 的吸收峰在对多层膜测量时发生了劈裂,这个现象被解释为 PTCDA 中心区的苯环与基底成键。我们采用“ $Z+1$ ”近似对 PTCDA/Au(111) 单层膜和 PTCDA 分子晶体的近边 X 射线吸收谱进行了模拟,结果与实验结果一致(见图 8)。由于我们的单层膜的优化结果显示中心区苯环与基底呈排斥,也就证明了中心区苯环并没有与基底成键。

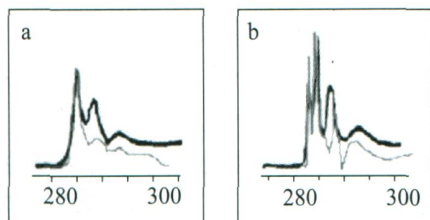


图 8 实验(黑线)和第一性原理计算得到的(灰线) C 的近边 X 射线吸收谱:(a) 单层膜;(b) 分子晶体

本节我们在实验和理论上提出了一种非模板选择性自组装的途径。实验上,通过两种有机功能分子在银基底不同台面上的选择性自组装成有序薄膜;理论上,通过对这两种分子以及类似分子在不同宽度及高度的台阶面上自组装行为的第一性原理计算研究,提出了控制非模板选择性自组装的简单规则,即在分子大小尺寸与基底台面宽度匹配时,分子

优先吸附在台面上,且吸附能最大。同时,理论计算也表明分子与基底间的相互作用主要通过末端的官能基团实现,中心苯环区域与基底的相互作用则较弱。

4 QA 类分子在 Ag 表面的组装与结构特性调控^[11]

对功能有机分子在 Ag(775) 表面的自组装及相互作用本质的研究表明,可以通过官能团的不同,调节分子与基底的相互作用强弱,从而实现分子在不同表面的选择性自组装。但是,功能有机分子和金属基底的相互作用机制以及如何进一步利用分子间的作用控制分子自组装结构仍需进一步深入的研究。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。我们的研究表明,线形芳香族碳氢化合物在 Ag 表面主要是通过其最低未占据轨道(LUMO)和 Ag 的 $4d$ 轨道相互耦合^[90],其分子薄膜的结构特性是由分子的 LUMO 轨道和 Ag 的 d 轨道是否匹配决定的。另外,我们还对侧向功能基团与 Ag 基底的相互作用进行了研究,例如 DMe-DCNQI 和 PTCDA 分子中的 CN 和 CO 基团^[8]。这些工作表明,在贵金属基底上,芳香族大分子的吸附构型可以通过调控其功能基团而得到精确控制。尽管如此,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^[91~93]。人们已经研究了很多基于QA分子的有机发光器件(OLEDs)^[94~97]。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9(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及自组装结构,进一步控制分子的光和电输运特性等^[98]。

在固液界面和高定向裂解石墨(HOPG)上组装QA_nC分子已有大量的研究^[95,96,98,99],分子和基底的相互作用通常是 π - π 相互作用,自组装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)系统原位观察QA4C和QA16C分子的吸附行为,基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算和分子力学(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。

图9(c)-(f)是QA4C分子在Ag(110)基底上的一系列LEED图像。我们可以看到LEED图像随着分子沉积量的增加而发生的变化。图9(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,LEED图像变为弥散点(图9(d))。继续增加沉积量到0.8 ML,LEED图像变为清晰的斑点,如图9(e)所示。当沉积量增加到单分子层时对应的LEED图像如图9(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(弥散点)到周期性的晶体结构(锐利的衍射斑点)的变化过程。在Ag(110)基底上沉积其它有机共轭体系,也观察到相似的三种形态间的转变^[15,16]。Ag(110)的点阵常数是 $a = 2.8895 \text{ \AA}$, $b = 4.0864 \text{ \AA}$ 。图9(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

$$QA4C = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} Ag(110)$$

也就是说,QA4C分子薄膜的基矢是 $a_1 = 6a = 17.337 \text{ \AA}$, $b_1 = 4b = 16.345 \text{ \AA}$, $\alpha_1 = 90^\circ$ 。

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9(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9(h)中QA16C分子在Ag(110)基底上对应的点阵结构可以用以下矩阵表示,

$$Q4AC = \begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 5 & 9 \end{pmatrix}$$

即基矢为 $a_2 = 3a - b = 9.583 \text{ \AA}$, $b_2 = 5a + 6b = 28.458 \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 84.7^\circ$ 。

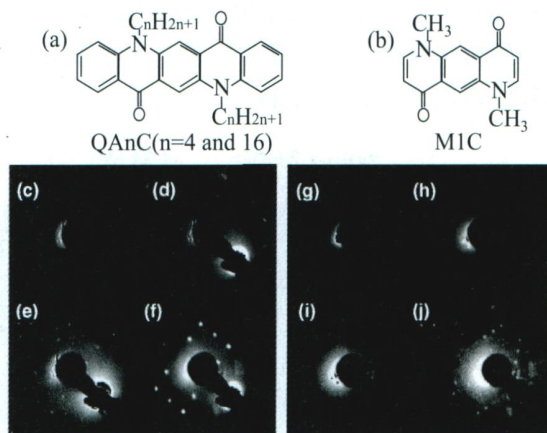


图9 (a) 喹吡啶酮(QA)分子的一般结构式;(b) QA简化后得到的包含主要功能基团的分子M1C;(c)、(d)、(e)和(f)分别为QA4C分子在Ag(110)上覆盖度分别为0.2、0.5、0.8和1 ML时的LEED图;(g)、(h)、(i)和(j)分别为QA16C分子在Ag(110)上覆盖度分别为0.2、0.5、0.8和1 ML时的LEED图

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。两种分子骨架相同,只是烷基侧链的长短不同,而它们在基底上的自组装排列方式却大不相同,因此,烷基链的长短有很大影响。但是从LEED实验我们并不能简单地认为烷基链仅改变了相邻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,我们采用基于DFT的第一性原理计算,结合MM对分子的吸附排列情况进行了模拟。

由于QA分子较大,对整个分子进行第一性原

理计算研究是不可行的。在以前的研究中我们发现,对于 Ag 基底上的有机化合物,O 原子比 C 原子更倾向于与基底形成共价键^[8]。这里我们把 QA4C 和 QA16C 分子简化为其骨干部分 MIC(见图 9(a) 和 (b))。所有计算均采用基于密度泛函理论(DFT)的 VASP 软件包。在进行结构优化和电子结构的计算中,采用广义梯度近似(GGA)的 PW91(Perdew-Wang 91 functional) 处理交换关联能,选择了 PAW(Projector Augment Waves) 赝势来描述电子-离子相互作用,价电子 Kohn-Sham 波函数采用平面波(PW) 基组展开。根据我们的计算,QA1C 和 MIC 中的 O 原子都和基底的 Ag 原子形成共价键,分子骨架的弛豫结构很相似。QA4C 和 QA16C 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。后面的 STM 实验和模拟结果也证实了这种简化是可行的。接下来的第一性原理计算主要讨论的是 MIC 和 Ag(110) 的相互作用。为了减少分子间相互作用的影响,我们构建了一个 6×4 的 Ag(110) 表面。计算中

考虑了六种可能的稳定分子取向,如图 10(a) 中所示,表示为 Ori-1 到 Ori-6,其中分子的两个 O 原子均处在 Ag 原子的正上方位置。

图 10(a) 给出了每种可能分子取向的吸附能,高达 1.5 eV 的吸附能证明 O 和基底 Ag 原子之间形成了共价键。通过比较这六种分子取向的吸附能,我们可以得到分子的最优取向是 Ori-3。图 10(b) 是 Ori-3 取向的弛豫结构。同时,我们也计算了其它的结构,例如 O 原子在基底的桥位置或空洞位置,但是这些构型的能量都比较高,不是稳定位置。正如我们所预料,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。由于烷基链与 Ag(110) 基底的相互作用为弱相互作用,因此,我们接下来采用分子力学计算来研究烷基侧链的结构及其对分子单层膜结构的影响^[5]。

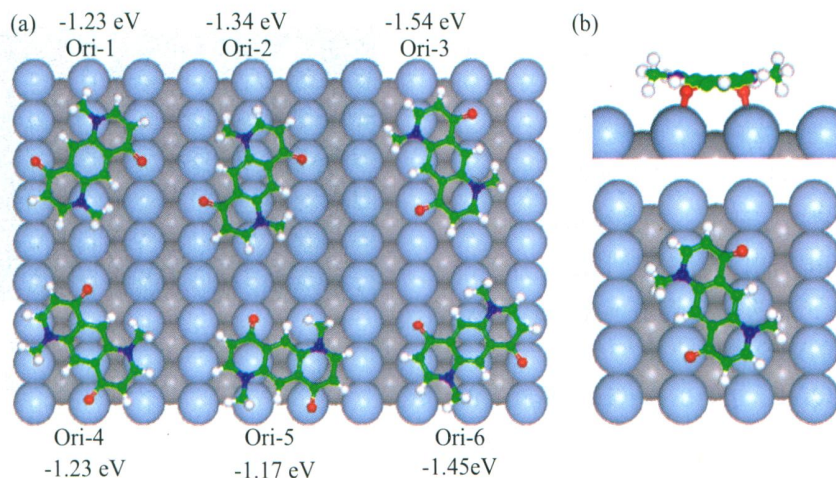


图 10 Q1MC/Ag(110) 结构示意图:(a) 六种初始构型;(b) 优化后的 Ori-3 构型

在分子力学计算中,分子骨架的结构由 DFT 模拟给出,见图 10 中的 Ori-3。首先,我们模拟了在真空中独立的 QA n C 分子,烷基链的长度 n 分别为 4、8、12 和 16。优化得到的结构表明,短的烷基链相对于分子骨架平面翘起;而长的烷基链则与分子骨架平面平行。图 11(a) 中的黑线显示了两个烷基链之间的夹角随着链长增加的变化趋势, $n=4$ 时夹角是 0° , $n=16$ 时夹角增加到 108° 。随着 Ag(110) 基底逐渐增加到两层、四层和六层,夹角随烷基链长度增加的变化趋势曲线分别显示在图 11(a) 中,同时考

虑了 $n=6$ 时的情况。可见,在六层 Ag 基底上, $n=4$ 时对应夹角为 36° , $n=6$ 时对应夹角为 150° , $n=8$ 时对应夹角为 180° ;当 n 超过 8 时夹角不再改变。夹角为 180° 的临界值 $n=8$,和别的实验结果是一致的^[100]。

在 Ag(110) 基底上,分别对含有 4、6、8、12 和 16 个碳原子烷基链的 QA n C 分子的理论预测结构如图 11(b) 所示。这些结果表明烷基链和 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。我们对其它取向的 QA n C 分子在六层 Ag 基底

上也进行了类似的计算,结果表明烷基链的结构并不依赖于分子取向。另外,我们也采用 DFT 计算对 MM 计算进行了验证。计算中我们采用模型简化后的分子骨架,烷基侧链含有四个 C 原子(M4C,见图 11(c)),分子骨架的取向同样是 Ori-3 取向,弛豫后的吸附构型如图 11(d)所示。

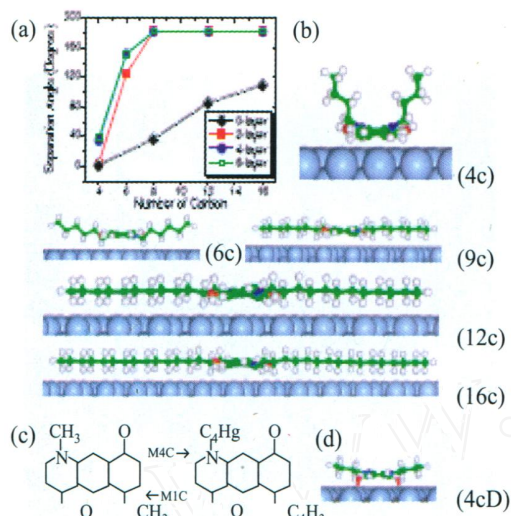


图 11 不同长度烷烃链 QA_nC 分子在基底上的排布方式:(a) 分子力学计算得到的侧链与基底夹角对侧链碳原子数变化图;(b) MM 计算得到的不同侧链碳原子数的 QA_nC 分子在六层 Ag(110) 基底上的结构图, $n = 4, 6, 8, 12$;(c) MIC 和 M4C 的结构示意图;(d) DFT 优化得到的 M4C 结构图

通过对 DFT (M4C) 和 MM (QA4C) 计算的分子构型结果比较,我们发现这两种计算都表明含有四个 C 的烷基链是倾向于翘起的。可见,我们把 DFT 计算和 MM 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,计算结果见图 12(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 12(c) 和其中右上方的插图。通过等密度轮廓线模拟的样品偏压为 1.3 V 的 STM 图像见图 12(c) 中左上方的插图。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 2%。由此可见,理论计算与实验测量结果完全一致,这证明了我们在计算中把 QA_nC 简化为 MIC 功能单元是完全可行的,同时也预示着对 QA_nC 的这种简化处理适用于其它许多不同的芳香族大分子。QA16C 的 STM 图像见图

12(d), 插入图为其结构模型。在图中,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%。

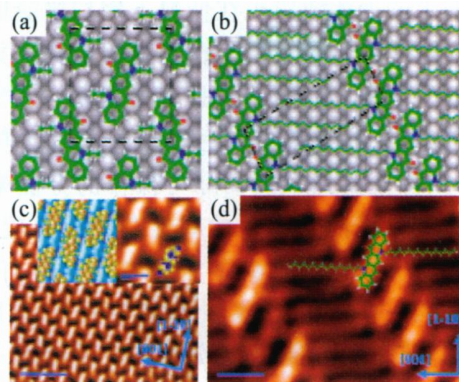


图 12 实验 STM 图与理论模拟 STM 图的比较:(a), (b) QA4C 与 QA16C 在 Ag(110) 上的排布方式示意图;(c) QA4C 的大面积 STM 图,理论模拟图(左边 STM 图)与高分辨 STM 图(右边插图)一致;(d) QA16C 在 77 K 下的 STM 图与(b)中的预测一致。扫描电流 0.04 nA,扫描偏压 0.8 V,标尺长度为 1 nm

本节我们通过原位 MBE-LEED、STM、第一性原理计算以及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。

5 单个 FePc 磁性分子 Kondo 效应及其调控^[16]

前面几节我们通过实验结合第一性原理计算、分子力学计算,对金属基底与芳香族碳氢化合物^[5]以及它们的衍生物^[8,11]之间相互作用进行了深入研究,对控制金属基底上分子自组装形成纳米结构的机制有了较为全面的了解,同时我们也发现分子力学结合第一性原理计算可以很好地解释分子与基底的相互作用,进而预测自组装结构。本节我们将运用基于密度泛函理论的第一性原理计算对单个分子在金属基底上的近藤效应进行研究。

近藤效应(Kondo effect)是指磁性杂质中的局域自旋和自由电子强关联相互作用形成近藤单态所

引起的一系列低温反常现象^[101]。1998年,科学家们利用低温扫描隧道显微镜(STM)分别在金表面吸附的单个钴原子^[102]、银表面吸附的单个铈原子^[103]上观察到了由近藤效应引起的 Fano 共振,从而将近藤效应引入了表面科学领域。随后,各种磁性杂质(钛、铬、锰、铁、钴、镍)在不同金属表面(金、银、铜)上的近藤效应也在低温下用扫描隧道谱观测到。这些在原子尺度上探测到的自旋相关输运特性对于制备单分子器件具有很重要的意义。为了利用这些自旋相关特性来设计实用的功能器件,必须首先找到一些实际可操作的方法来调控这些在金属表面上吸附的磁性杂质的自旋态,同时研究单分子近藤效应的物理本质。目前,人们已经找到一些调控手段,比如在磁性原子上修饰不同的侧链^[104],操纵磁性分子的化学键^[105],操纵磁性分子吸附的空间构型^[106]等,这些方法都可以用来对自旋电子相互作用进行调制。丰富的实验结果为从理论上对近藤效应的产生与判定提供了研究素材。

我们理论结合实验,研究了磁性分子酞菁铁(iron phthalocyanine, FePc)分子在金属单晶 Au(111)表面上的不同吸附位置对自旋-电子相互作用的调制,以及对不同电子隧穿通道的调控。另外,根据 Fano 理论拟合出来的近藤温度高于室温,远远高于吸附在 Au(111)表面上的单个 Fe 原子的近藤温度(小于 6 K)^[107]和体相 Au(Fe)稀磁合金的近藤温度(小于 1 K)^[108]。利用高于室温的近藤温度,表面近藤体系有可能转化成实际的功能器件。

我们实验所用的仪器主要是超高真空低温扫描隧道显微镜及有机分子束外延系统,样品的制备和测量都是在此系统中完成的。

图 13 是酞菁铁分子在 Au(111)表面的 STM 图像。单个分子的图像呈“ π ”字形,中间亮度最强。STM 图像中分子中心亮度最强是由分子中心 Fe 原子费米面附近的 d 轨道特征所引起的^[109]。实验中我们发现酞菁铁分子在 Au(111)表面上有两种吸附构型(和)。对于构型,“ π ”字形指向金基底的 $[1\ 10]$ 和 $[1\ 12]$ 方向。构型相对于构型围绕分子中心转动约 15 度。在分子中心测量的费米面附近的微分谱 dI/dV 对于构型 I 是一个峰形(图 14(a)),而对于构型 II 是一个谷形(图 14(b))。峰和谷都叠加在一个很宽的共振峰上(图 14(c))。对于构

型 I,除了费米面附近的窄峰,还有两个比较宽的共振峰,分别在费米面以下约 760 meV 和约 230 meV 处。对于构型 II,除了费米面附近的谷,还有两个共振峰,分别在费米面以下约 860 meV 和 230 meV 处。图 14(c)中 Fe-I 和 Fe-II 是 Fe 的 d 态。费米面以下 230 meV 处的共振峰可能来源于基底的表面态。费米面附近微分谱的线型可以用 Fano 理论来拟合^[110]。

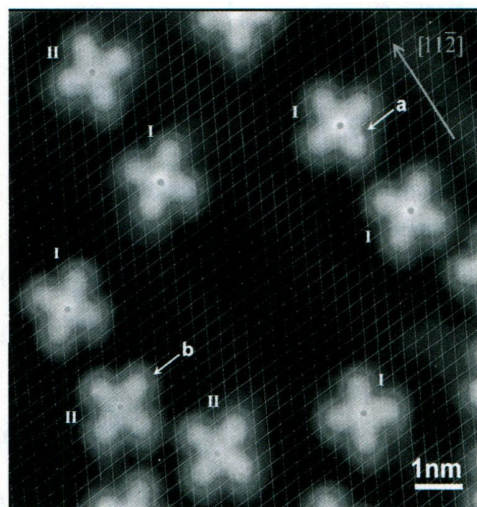


图 13 FePc 在 Au(111)的 STM 图像 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, $U = 0.5\text{ V}$, $I = 69\text{ pA}$ 。Au(111)基底的取向根据金重构的方向确定。背景网格给出了基底晶格,可以看出两种吸附构型的吸附位置相差 $1/2$ 个晶格。图 14 中的 dI/dV 曲线(a)和(b)分别测量于本图中标有 a 和 b 的分子的中心

$$\frac{dI(V)}{d(V)} = A \frac{(\Gamma + qV)^2}{1 + V^2} + B, \quad \Gamma = (eV - \epsilon_0)/\gamma$$

在这个公式里, A 是幅度系数, B 是微分谱 dI/dV 背景信号, q 是 Fano 线型系数, ϵ_0 是 Fano 共振离费米面的距离, γ 是 Fano 共振的半高宽。

我们认为费米面附近的峰形和谷形的微分谱特征来源于近藤效应的 Fano 共振。因为:1)费米面附近的微分谱线型(特别是谷形)不可能是一般的 d 共振峰;2)峰和谷的半高宽比通常的 d 共振峰小很多(图 14(c));3)峰和谷的位置非常靠近费米面;4)只有在分子中心测量的微分谱才有峰和谷,表明与分子中心的铁原子有关。检验近藤效应的另外一个证据是 Fano 共振宽度随温度的变化。然而,由于热效应,在 20 K 以上的温度,实验中很难得到稳定的酞菁铁分子的 STM 图像。由 Fano 理论拟合得到半高宽 Γ 。根据 $k_B T_K = \Gamma$ 可以推出近藤温度 T_K 。构型 I 的 $T_K = 357 \pm 21\text{ K}$, 构型 II 的 $T_K = 598 \pm 19\text{ K}$ 。

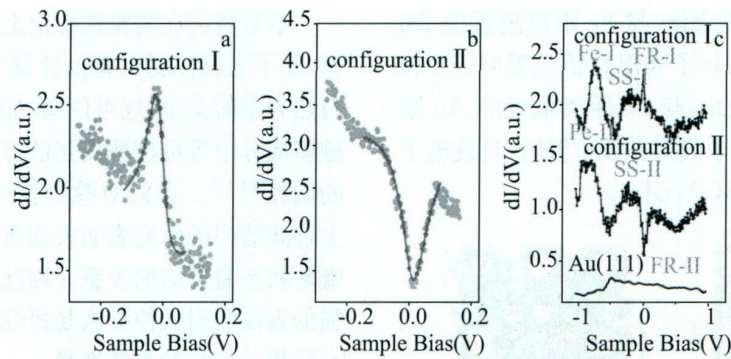


图 14 (a) 在 FePc 分子中心测量的构型 I 的 dI/dV 谱(点),在费米能级附近有一个峰,实线是根据 Fano 理论拟合的曲线,拟合参数为 $q=2.20 \pm 0.19$, $\sigma=1.58 \pm 0.82$ meV, $\Gamma=30.73 \pm 1.77$ meV; (b) 在 FePc 分子中心测量的构型 II 的 dI/dV 谱(点),在费米能级附近有一个谷,实线是根据 Fano 理论拟合的曲线,拟合参数为 $q=0.12 \pm 0.03$, $\sigma=8.39 \pm 0.63$ meV, $\Gamma=51.52 \pm 1.60$ meV; (c) 在较大能量区间测得 dI/dV 谱,Fe-I 和 Fe-II 是 Fe 的 $3d$ 态,SS-I 和 SS-II 是 Au 的表面态,FR-I 和 FR-II 是 Fano 共振

我们采用第一性原理计算程序对 FePc 在 Au (111) 上的吸附结构及电子态进行了计算。所有计算均采用基于密度泛函理论(DFT)的 VASP 软件包。在进行结构优化和电子结构的计算中,采用广义梯度近似(GGA)的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[33] 处理交换关联能,选择了 PAW(Projector-Augment Waves) 赝势来描述电子-离子相互作用,价电子 Kohn-Sham 波函数采用平面波(PW)基组展开,能量截断为 400 eV。由于体系庞大,我们采用了一个 $c(7 \times 8)$ 的超元胞,先选取三层金基底加上分子进行优化,然后用四层金的基底作对比(四层金基底有 280 个金原子,而 FePc 分子有 57 个原子),确定三层金基底优化得到的构型的准确性,根据测试,真空层取 12 层金基底的高度。构型优化的收敛限是每个原子上的受力小于 0.02 eV/Å。我们一共优化了 8 种构型,图 15 中的两种构型是其中吸附能最大的, b 构型比 a 构型吸附能高 104 meV,比其它六种构型吸附能高 33~136 meV。为了排除不同交换关联泛函对计算结果的影响,我们采用 VASP 的 LDA^[31] 以及 SIESTA 的 B3LYP^[34,35,44] 对这几种构型进行了优化及电子态计算,结果与 PBE 的计算结果一致。

第一性原理计算表明,酞菁铁分子最稳定的吸附构型为图 15(a) 和 15(b) 所示的构型,分别对应实验中观测到的构型 I 和构型 II。构型 I 中的 Fe 原子在桥位置,构型 II 中的 Fe 原子在顶位置。实验得到的 STM 图像也显示两种构型的分子的吸附位置彼此之间有 $1/2$ 晶格周期的位移,这和理论计算结果吻合。我们进一步计算了两种构型中 Fe 原子

的自旋极化部分电子态密度 (spin polarized partial density of states, SP-PDOS), 发现其自旋向上 () 和自旋向下 () 的电子态分布不对称,从而具有磁性,磁矩约为 $1.9 \mu_B$ 。

近藤温度取决于局域自旋与自由电子的耦合强度,是研究近藤效应的一个重要参数。以往报道的吸附在 Au(111) 表面的单个 Fe 原子以及 Au(Fe) 稀磁合金的近藤温度都非常低^[107,108],而我们根据 Fano 理论估计的酞菁铁吸附在 Au(111) 表面的近藤温度高于室温。目前在利用低温扫描隧道显微镜研究表面近藤效应的报道中,具有比较高的近藤温度的体系有:在 Au(111) 表面吸附的脱氢酞菁钴 d -CoPc,近藤温度为 208 K^[5];在 Cu(111) 表面吸附的用四个羰基修饰后的钴原子 $Co(CO)_4$,近藤温度为 283 K^[4];Co 以 0.1% 的浓度掺杂在 5 nm 厚的 Cu/Cu(111) 薄膜中,近藤温度为 405 K^[111];在 Ag(111) 表面吸附的铈原子,近藤温度约 290 K^[103]。所以,修饰磁性原子可以很大程度上调节近藤温度。然而,修饰磁性原子并不能保证近藤温度会提高,比如酞菁钴在 Au(111) 表面上的近藤温度(小于 5 K)就比单个钴原子吸附在 Au(111) 表面上的近藤温度(70 K)低很多,而酞菁钴脱氢后近藤温度提高到 208 K^[102,105]。我们的实验表明,通过修饰 Fe 原子,可以有效地提高 Au-Fe 表面吸附体系的近藤温度。

分子吸附在顶位置对应的近藤温度比吸附在桥位置的要高,表明前者的自旋电子相互作用比后者强。自旋极化部分电子态密度的计算结果显示(见图 15(c),(d)),当分子吸附在顶位置时,Fe

和 Au 有很明显的轨道杂化,与 Fe 距离最近的 Au 原子磁矩不为零;而当分子吸附在桥位置时,Fe 和 Au 没有明显的轨道杂化,与 Fe 距离最近的 Au 原子磁矩为零。所以,分子吸附在顶位置时,自旋电子耦合强度更大(见图 15(c),(d))。

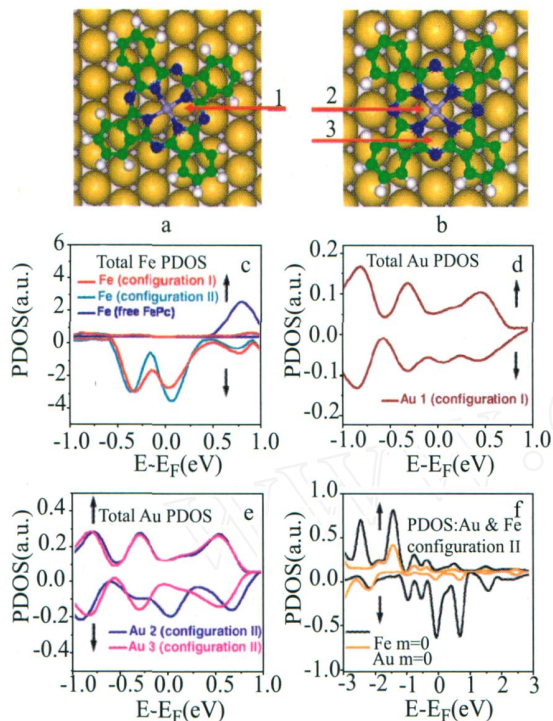


图 15 两种构型结构示意图及相应 Fe 和 Au 的 SP-PDOS。(a) 构型 I;(b) 构型 II;(c) 构型 I、构型 II 和自由分子中 Fe 的 SP-DOS;(d) 图(a)中标记为 1 的 Au 的 SP-DOS;(e) 图(b)中标记为 2 和 3 的 Au 原子的 SP-DOS;(f) 构型 II 中 Fe 和标记为 2 的 Au 原子的 SP-DOS ($m=0$)

Fano 共振线型反映了两种电子隧穿通道之间的竞争。根据 Fano 理论, dI/dV 谱线的线型是由线型参数 q 决定的。具体到 FePc/Au(111) 体系,一部分电子通过中心铁原子的 d 轨道而隧穿到传导电子连续态,另外一部分电子则直接隧穿到传导电子连续态。 q 值的大小反映这两种隧穿通道的几率比。分子吸附在桥位置的 q 值($q=2.20$)比吸附在顶位置的 q 值($q=0.12$)要大。这说明,在桥位置相对更多的电子通过磁性杂质轨道发生隧穿。此前在利用低温扫描隧道显微镜探测表面近藤效应的报道中,同一表面吸附体系中 Fano 共振要么是峰形,要么是谷形。我们首次在同一体系中同时观察到峰形和谷形的 Fano 共振。这对深入理解表面近藤效应中的电子隧穿过程具有非常重要的参考价值。

本节我们在实验和理论上对分子吸附的研究表明,除了通过控制实验条件调节吸附过程中动力学与热力学的竞争,还可以通过改变基底结构、用烷基链修饰分子等可控性更强的方法来实现对分子吸附的调控^[13,14]。我们对酞菁铁分子在 Au(111) 表面上近藤效应的研究表明表面近藤效应与磁性杂质的吸附状态有密切的关系。因此,发展有效的、操作性强的表面吸附调控方法是研究和利用表面吸附体系自旋相关特性的重要途径。

6 功能化针尖对分子结构的 STM 成像^[112]

由于有机分子在纳米科技、电化学、生物化学和异质催化等领域里有重要的应用价值,有机分子在金属表面上的吸附被广泛的研究^[113,114]。自从 1982 年扫描隧道显微镜 (STM) 被发明以来,STM 在表面科学领域里被大量运用而成为了这个领域里最重要的工具之一。STM 分析技术的不断提高使得分析基底上吸附物的原子尺度的电学性质成为可能。近期的一些工作把注意力放在了选择性的测量单个的分子能级和金属能级上^[115,116]。这些实验对分子电子学和研制纳米器件有着重要意义^[117~119]。但是,使用 STM 选择性对分子能级和金属能级成像常常受限于复杂的金属基底、吸附物和金属针尖的耦合电子态。就我们所知,只有少数例子通过调节 STM 的偏压范围,成功地选择性表征了分子能级和金属能级。另一方面,被有机聚合物功能化的金属电极却表现出良好的能量选择性,例如在电化学方面的几项工作^[120,121]。这种方法应该也可以用来制作对分子和基底能级敏感的功能化针尖。

在这一节中,我们使用低温扫描隧道显微镜 (LT-STM) 和基于 DFT 的第一性原理计算证明了吸附在银(110)表面上的二萘嵌苯分子的电子态能直接被一个干净的钨针尖成像。并且通过在针尖上吸附一个二萘嵌苯分子来修饰针尖电子态结构,然后通过连续改变扫描条件(比如扫描偏压和隧穿电流),选择二萘嵌苯吸附在基底上的能级或银基底的能级来表征。这个过程为区分吸附物与金属基底各自的能态提供了一种新的方法。

实验是在超高真空分子束沉积与低温扫描隧道显微镜联合系统里进行的。在 395 K 下,二萘嵌苯分子被蒸发到干净的 Ag(110) 表面上。二萘嵌苯分

子的吸附构型不依赖于表面覆盖度^[80,122]。一个分子单层膜(ML)的覆盖度对应于每平方厘米 5.0×10^{13} 个分子。为了隔离分子间相互作用力对分子与基底相互作用的影响,我们选择 0.6 ML 覆盖度来寻找二萘嵌苯分子在 Ag(110) 上的最优化构型。

为了更深入的了解 perylene/Ag(110) 这个有机物-金属界面的性质,我们进行了理论计算。所用计算软件是 VASP,电子交换关联能采用 GGA-PW91,电子与核之间的相互作用采用超软赝势来描述,电子的价电子态由平面波基组来展开,平面波的截断能量是 400 eV。我们考虑的模型是四层 6×6 大小的银基底,基底上平放一个 perylene 分子。从热力学角度来看,分子平躺在 Ag(110) 上有利于降低整体的能量,所以分子更倾向于平躺在基底上。在 6×6 大小的 Ag 超原胞上,分子之间的距离很远,相互作用忽略不计,这个模型对应着亚单层覆盖度的样品。

在进行 STM 图像模拟时,考虑到在 perylene 单层膜中,分子之间的相互作用比较强,相对来说针尖不容易从 Ag(110) 表面上提起一个分子,因此我们采用干净的钨针尖来模拟 perylene 单层膜的高分辨实验图像。我们采用的 STM 模拟方法还是基于含时微扰的 Hamiltonian 理论,将针尖波函数作为对样品波函数的微扰,得出耦合过后的针尖与样品波函数。然后用发展自格林函数的散射理论来进行对 STM 图像的模拟^[60]。我们采用的针尖模型后端并非常见的柱形,而是金字塔结构。这是因为我们的计算表明这种模型计算的 W 针尖电子态跟真实的针尖电子态符合得更好。在考虑吸附有分子的针尖时,我们将吸附有一个 perylene 分子的 W(100) 表面作为针尖模型,为了证明这个近似的可行性,我们改变二萘嵌苯分子在钨针尖上的吸附构型,比如平行于表面旋转分子和改变分子中心苯环的吸附位置,然后再次进行 STM 模拟,发现这些变化对 STM 模拟的结果的影响很小。这是因为隧穿电流强度随针尖-样品距离增加呈指数形式衰减,大部分的隧穿电流都从吸附的二萘嵌苯分子通过,从而钨针尖构型的影响并不重要。这就说明我们对针尖所做的近似是合理的。

我们一共分析了 20 种有着不同吸附位置和方向的分子可能构型,发现当分子中间的苯环位于最顶层银原子正上方,而且分子长轴平行于这样的每列顶层银原子时,每个分子会有大约 0.3 eV 的能量损失。这是由分子的电子态和表面的电子态重叠

引起的。在吸附构型的基态,电子态的重叠达到最大而有着最大的吸附能。这里我们只列出了最稳定的构型,如图 16(a) 所示,分子中心位于 Ag(110) 表面第二层银原子正上方,分子的长轴平行于银(110) 表面的 $[\bar{1}10]$ 方向。我们算出每个分子的吸附能是 -0.53 eV,这与以前的热脱附实验一致^[80]。分子与基底间这么弱的相互作用是由于费米面处分子能级与银基底能级的不匹配造成的。将吸附在银(110) 上的二萘嵌苯分子的电子态密度(图 16(b)) 与真空中的二萘嵌苯分子的电子态密度(图 16(c)) 比较,可以发现在分子吸附在银表面前后的电子态基本上没有太大的变化。

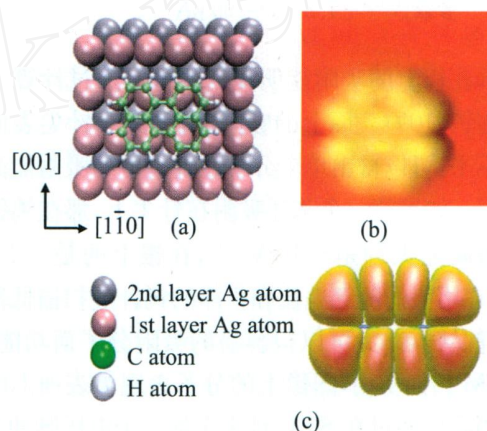


图 16 (a) perylene 分子在银(110) 上最稳定吸附构型。(b) 吸附在银(110) 表面上的 perylene 分子的电子态密度。(c) 真空中 perylene 分子的电子态密度(相对于费米能级从 -0.7 eV 到 $+0.7$ eV)

图 17(a) 是二萘嵌苯分子单层膜的高分辨 STM 图像。每个二萘嵌苯分子在图上都是 4 个亮点,表观高度是 1.5 \AA 。STM 图像模拟表明这个高分辨像是由干净的钨针尖来成像的(图 17(c))。在 STM 实验图像中分子的扭转可能是分子间相互作用力导致。在密堆积构型里,不同分子间氢原子的相互作用是维持分子层稳定的主要因素。而碳氢键的扭转会导致分子键的扭曲。所以既然分子主要是通过电子态成像,它们就表现得像被扭转了。

把图 17(c) 与图 16(b) 比较,可以看出用干净钨针尖模拟得出的图像大致上是跟 Ag(110) 上二萘嵌苯分子的局域态密度(也即是电子态)相同。

在小的覆盖度下,从 LEED 上看不到二萘嵌苯分子在 Ag(110) 的长程有序。而由于无序,二萘嵌苯分子间距离都很远,钨针尖可以轻易的从银基底上抬起一个分子从而功能化。因为钨的惰性不如银,所以二

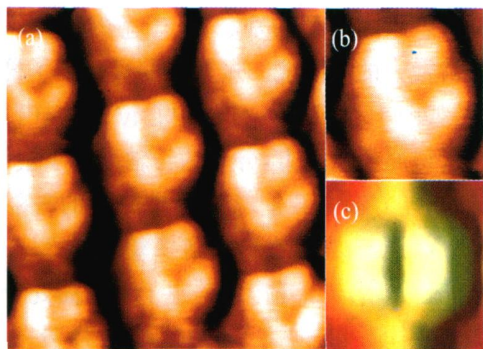


图 17 银(110)表面上的 perylene 分子单层膜。(a) 高分辨的单层膜结构, $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ 。(b) 在(a)中单个 perylene 分子的放大图, $1.2 \text{ nm} \times 1.2 \text{ nm}$ 。(c) 用干净钨针尖模拟得到的 STM 图像。扫描参数: $V = +1.8 \text{ V}$, $I = 90 \text{ pA}$

萘嵌苯在钨上的吸附能明显的更高。通过计算二萘嵌苯在钨(100)表面上的吸附能,考虑到针尖表面的凹凸不平,可以得出单个分子在针尖上的吸附能高于 -8 eV 。如果就一个苯环吸附在针尖上,那在钨针尖上的吸附能大约是 -1 eV ^[123],在银上的是 -2 eV 。因此,在用大的隧穿电流和干净的钨针尖扫描低覆盖度的样品时,针尖可以很容易的吸附分子而功能化。在 STM 扫描初期,图像上的分子表现为表面上的突起。当我们通过在 STM 针尖上加一个电压脉冲来处理针尖后,STM 图像变成了另一种完全不同的形式。所以我们推断接下来的图像是由另一个不同的针尖得到的,而唯一的可能就是针尖被一个二萘嵌苯分子功能化了。通过改变偏压和电流,这个功能化的针尖可以分辨吸附的二萘嵌苯分子的能级。如图 18(a)所示(偏压 -0.8 V ,电流 27.5 pA),一部分的银表面看上去凸了出来而二萘嵌苯分子则镶嵌在基底中了。图 18(d)是图 18(a)的高分辨细节。图 18(g)是我们采用功能化针尖的 STM 模拟图像。把偏压和电流分别变为 -0.67 V 与 161.5 pA (图 18(b)),我们看到了银表面上沿着^[101]方向的排列的银原子。如果偏压继续增大为 -1.5 V ,在 149 pA 的电流下,得到了银表面的原子分辨而吸附的二萘嵌苯分子表现为凹陷(图 18(c))。图 18(h)和(i)是在图 18(b)和(c)条件下的模拟图像。所有的特征都被采用二萘嵌苯修饰的针尖进行的 STM 模拟重复了。图 18(h)中分子的中心部分仍然可见,而在图 18(i)里则完全消失。其原因在于银表面态 d 带的态密度在 -1.5 V 附近达到最大。在 -1.5 V 偏压下,分子中心的凸起消失而 STM 图像只显示了银原子。这清楚地证明了这个功能化

的针尖来源于吸附的分子。当由于基底上分子能级与针尖能级不匹配而没有隧穿电流通过分子时,银(110)表面的 d 带逐渐提供了主要的隧道电子。相应的,我们也发现了改变二萘嵌苯分子在钨针尖上的吸附构型,比如平行于表面旋转分子和改变分子中心苯环的吸附位置,并不影响 STM 模拟的结果。这说明大部分的隧穿电流都从吸附的二萘嵌苯分子通过,从而钨针尖构型的影响可以忽略不计。

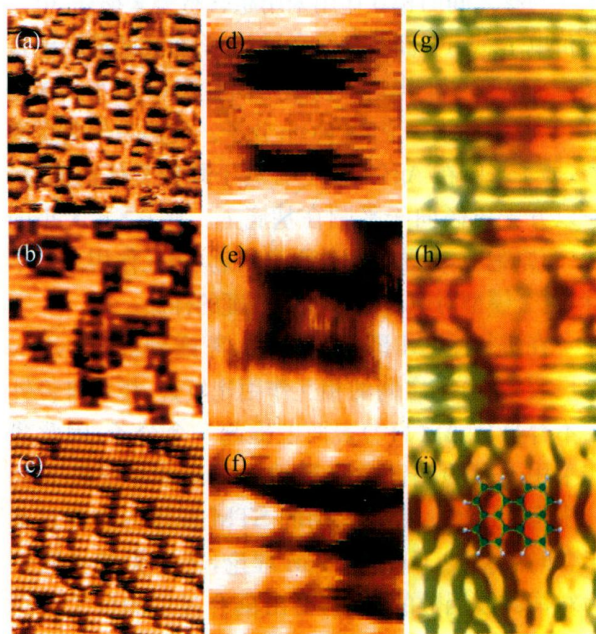


图 18 (a)-(c) 吸附在银(110)表面上 perylene 分子的 STM 实验图像。(d)-(f) (a)-(c) 里的单个高分辨细节。(g)-(i) 采用功能化 STM 针尖模拟 (d)-(f) 的模拟 STM 图像。(i) 中还显示了 perylene 分子在银(110)表面上的具体位置。扫描参数:(a) $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, 0.5 ML , $V = -0.8 \text{ V}$, $I = 27.5 \text{ pA}$ (b) $7.9 \text{ nm} \times 7.9 \text{ nm}$, 0.6 ML , $V = -0.67 \text{ V}$, $I = 161.5 \text{ pA}$ (c) $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, 0.3 ML , $V = -1.5 \text{ V}$, $I = 149 \text{ pA}$

为了理解这个有意思的现象的本质,我们计算了在 $W(100)$ 表面上二萘嵌苯分子的电子态密度(图 19(a))。如图 19(b)所示,二萘嵌苯分子的轨道完全融入了钨金属基底的电子态中,极大的改变了干净钨针尖的电子态。所以,功能化钨针尖分辨二萘嵌苯能级的功能来自于银表面二萘嵌苯分子能级与 STM 针尖上分子的能级的不匹配。

本节我们介绍了吸附在基底上的二萘嵌苯与银基底的耦合电子态能简单地被二萘嵌苯分子修饰过的 STM 针尖去耦合。二萘嵌苯分子的轨道能被干净的钨针尖成像。而在针尖上吸附二萘嵌苯分子

使针尖功能化可以得到高分辨的银表面态的图像。这表明有机分子功能化的针尖能以更好的能量分辨率测量有机界面的输运性质。

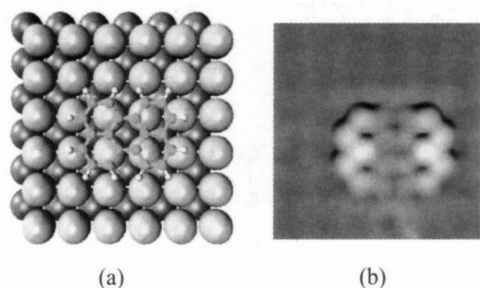


图 19 (a) perylene 分子在 W(100) 表面上的吸附构型。(b) 吸附在钨表面的 perylene 的电子态密度(相对于费米能级从 -0.7 eV 到 $+0.7\text{ eV}$)

7 分子电导特性的统计分析^[9]

STM 除了能探测基底上分子的自组装结构,进行单分子电子态测量、分子成像的研究等外,另一

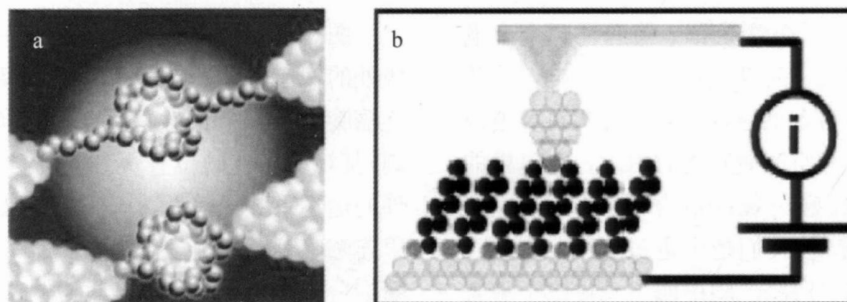


图 20 分子器件示意图

分子器件是微观尺度的,在实验上确定分子与电极之间的连接状态非常困难。而在纳米尺度下连接区域的状态对分子器件的量子输运的影响是无法忽略的^[126]。因此,正确理解分子与电极之间的耦合就成为分子器件领域最大的挑战和难题。到目前为止,学术界对此还没有统一的认识。

阐明分子-电极的连接对整个体系输运性质的影响,进而控制这种影响,是自纳米分子电子学诞生以来该领域中最重要几个基本问题之一。在实验上如何去确定分子与电极之间的连接状态是非常困难的事情,同时,在接触区中一个小小的杂质,都可能对整个系统的输运性质有本质的影响;另一方面,随着非平衡格林函数-密度泛函理论(NEGF-DFT)的发展,人们虽然可以使用第一性原理方法研究分子体系的输运性质,但是,由于现有理论计算方法的

个应用广泛的领域是分子体系输运性质的测量。电子器件尺寸的减小导致显著的量子效应。目前市场上主流的 CPU 是 65 nm 制作工艺的产品,并且即将推出 45 nm 制作工艺的产品,这个尺寸已经接近经典物理的理论极限,可以预见在不久的将来传统半导体制作工艺会无法进一步发展下去,新一代的电子器件必将取代传统的电子器件。其中,分子电子器件作为一种可能的下一代器件受到人们的广泛关注,关于分子体系的输运性质的实验与理论研究也很多。本节我们利用第一性原理量子输运计算程序研究了分子器件的量子输运问题。

目前在实验上常用的分子器件有两种形式:贵金属电极之间连接一个单分子(如图 20(a)所示);金属表面的自组装单层膜(如图 20(b)所示)。随着单分子定位技术和扫描探针技术的发展,分子器件的制备、表征和测量都得以实现,这使得分子器件的研究有了实质性的进展^[123-125]。

局限性以及实验的不确定性,导致了理论计算结果与实验测量结果存在很大的差异,在有些情况下它们之间可以相差好几个数量级。这是困扰人们很久的一个问题^[127,129-135]。

考虑到实验中的复杂情况,我们利用密度泛函理论结合非平衡格林函数方法,通过第一性原理计算,对两种重要分子体系的输运性质进行了统计描述,并给出了“平均”的平衡电导值。在统计计算中我们考虑了实际的分子-电极连接中各种可能的情况,包括分子与电极之间各种可能的连接位置、分子本身的扭转、分子与电极的距离以及偏压的影响等,并为每个体系构造了 1296 个结构模型进行计算。

目前在分子器件实验中最常用的研究对象就是嘧啶分子和硫醇分子^[127-131]。我们从中选取了最简单的连嘧啶分子(4,4 bipyridine,如图 21(a)所示)

和二硫醇分子(6-alkanedithiol,如图 21(b)所示)作为研究对象,从理论上研究其量子输运特性。为了与实验保持一致,我们选取金作为电极,金电极表面是(001)面,连嘧啶分子通过两端的氮原子与金电极连接在一起,二硫醇分子通过其两端的硫原子与金

电极连接在一起。由于受到计算条件的限制,我们把这两种分子器件都做成准一维结构,金电极的横截面比连嘧啶分子和二硫醇分子略大。我们使用的第一性原理量子输运计算程序是 TransiestaC^[136], 基组是 SZP。

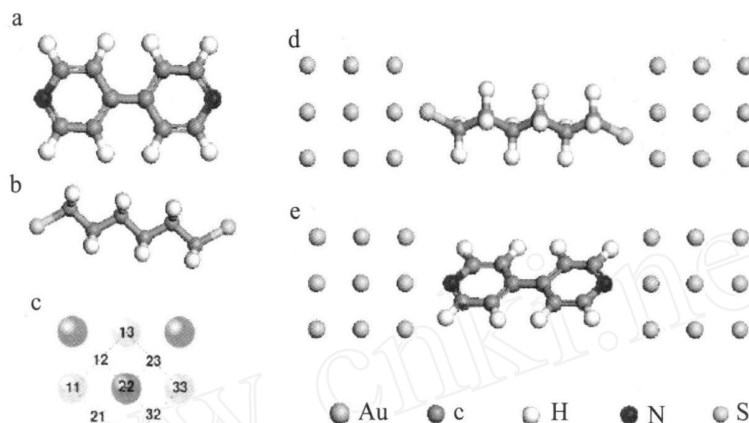


图 21 连嘧啶分子器件和二硫醇分子器件的计算模型示意图

首先,我们研究了连嘧啶和二硫醇在两个金电极之间不同的连接结构对其输运特性的影响。这些不同的连接结构是考虑到连嘧啶和二硫醇在金电极之间存在吸附位置和空间旋转的自由度。金电极的(001)表面有三种特殊位置:top, bridge 和 hollow。根据这三种特殊位置,我们把金电极表面划分成 3×3 格点,如图 21(c)所示。图中四个浅色原子是金电极的表面原子,五个深色原子是金电极的第二层原子,11、13、33、31 为 top 位,12、23、32、21 为 bridge 位,22 为 hollow 位。我们假设连嘧啶分子两端的氮原子和二硫醇分子两端的硫原子可以随意地吸附在左右金电极表面 3×3 格点中的任何一个位置。在确定了吸附位置之后,连嘧啶分子和二硫醇分子还能够空间中旋转。连嘧啶分子的旋转轴是由其两端的氮原子确定的,二硫醇分子的旋转轴是由其两端的硫原子确定的。每转动 22.5° 选取一个结构,共 16 个结构。在综合考虑这两个自由度之后,我们总共可以得到 $9 \times 9 \times 6 = 1296$ 种结构。图 21(d)是二硫醇分子连接在两个金电极之间的结构示意图,图 21(e)是连嘧啶分子连接在两个金电极之间的结构示意图,这两个结构是从 1296 种结构中任意选取的。我们计算了这 1296 种结构在零偏压下的输运系数。在所有结构具有相同权重的假设下,我们对其输运系数进行了统计分析。

图 22(a)是零偏压下连嘧啶分子器件在费米能级处的输运系数的统计分布图。从图中可以看出,连嘧啶分子器件的输运系数分布在 0.0 到 0.9 之间,其峰值所在的位置大约是 0.4。连嘧啶分子器件的输运系数比较大,其分布范围比较宽,这是来源于连嘧啶分子的 π 轨道,这个 π 轨道分布在整个连嘧啶分子上。这个计算结果说明连嘧啶分子器件的输运特性对结构比较敏感。我们对连嘧啶分子器件的输运系数求平均,得到其平均电导是 $0.39 G_0$,而实验测量结果是 $0.01 G_0$ ^[129],理论计算结果大约是实验测量结果的 40 倍。这个计算结果说明如此简单的抽样模型对连嘧啶分子器件是不合适的。

图 22(b)是零偏压下二硫醇分子器件在费米能级处的输运系数的统计分布图。从图中可以看出,二硫醇分子器件的输运系数分布在 0.001 到 0.005 之间,其峰值所在的位置大约是 0.002。与连嘧啶分子器件的输运系数相比,二硫醇分子器件的输运系数比较小,其分布范围很窄,这是来源于二硫醇分子的 π 轨道,这个 π 轨道局域在二硫醇分子两端的硫原子上。这个计算结果说明二硫醇分子器件的输运特性对结构不敏感。我们对二硫醇分子器件的输运系数求平均,得到其平均电导是 $0.0025 G_0$,而实验测量结果是 $0.0012 G_0$ ^[129],理论计算结果与实验测量结果相差不大。

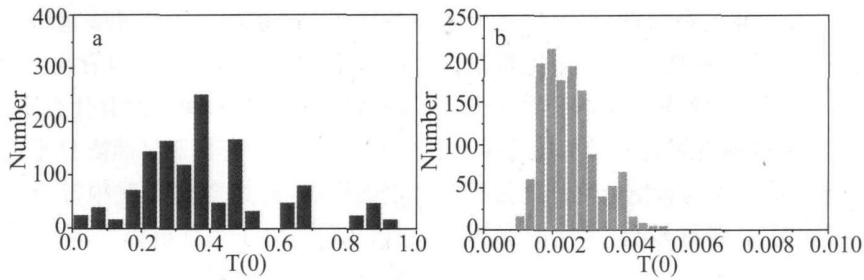


图 22 传输系数的统计分布图:(a)连啞啞分子;(b)二硫醇分子

对于上述 1296 种结构在零偏压下计算出来的传输系数,我们在一定的能量区间内积分就可以得到传导特性 $S(E_1, E_2) = \int_{E_1}^{E_2} T(E) dE$,可以用于近似描述在有限偏压下分子器件的伏安特性,也可用于定性分析在有限偏压下分子器件隧穿电流的统计分布特性。

图 23(a) 是零偏压下连啞啞分子器件的传导特性的统计分布图。图中总共有四幅统计分布图:(1) 表示能量积分范围是从 - 0.125 eV 到 0.125 eV;(2) 表示能量积分范围是从 - 0.25 eV 到 0.25 eV;(3) 表示能量积分范围是从 - 0.375 eV 到 0.375 eV;(4) 表示能量积分范围是从 - 0.5 eV 到 0.5 eV。从图中可以看出,在不同能量积分范围下连啞啞分子器件传导特性的统计分布的变化不大,其分布范围都比较宽。这个计算结果说明连啞啞分子器件的平均隧穿电流不会随偏压的变化发生剧烈的变化。

图 23(b) 是零偏压下二硫醇分子器件的传导特性的统计分布图,与 (a) 相对应。从图中可以看出,随着能量积分范围逐渐变大,二硫醇分子器件传导特性的分布范围逐渐变宽,其峰值逐渐变低。这个计算结果说明小偏压下二硫醇分子器件的隧穿电流基本上是一样的,随着偏压的上升二硫醇分子器件的隧穿电流逐渐呈现多样化。

其次,我们研究了分子与金电极之间的连接区域的变化对分子器件传输特性的影响。连接区域的变化是来源于金电极的表面结构的变化和分子与金电极之间的距离的变化,没有考虑分子的吸附位置和空间旋转的因数。由于金电极表面可能不是完美的晶体表面,因此我们通过改变金电极的表面结构来研究其对分子器件传输特性的影响。对于金电极的表面结构,我们总共考虑了三种情况:两边金电极都没有添加额外金原子;两边金电极只有一边添加额外金原子;两边金电极都添加额外金原子。由于分子与金电极之间的距离可能不是平衡键长,因此

我们通过改变分子与金电极之间的距离来研究其对分子器件传输特性的影响。对于分子与金电极之间的距离,其取值范围是在平衡键长附近。

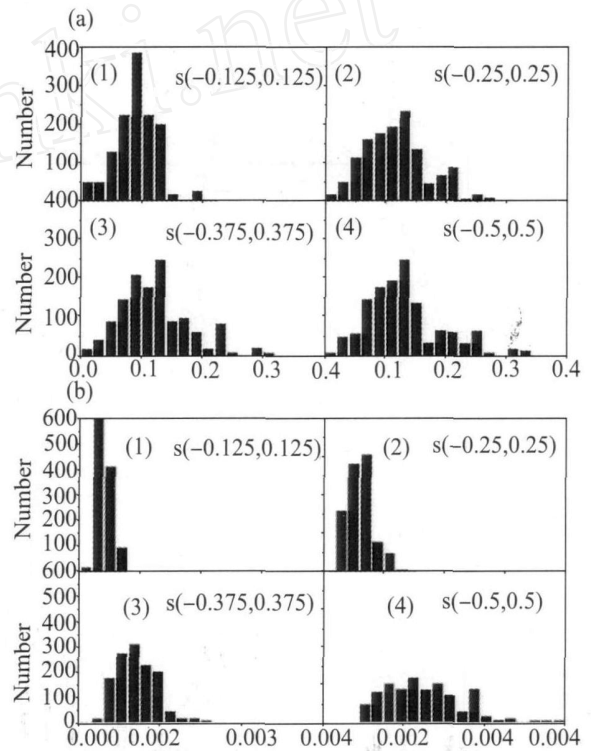


图 23 传导特性的统计分布图:(a)连啞啞分子;(b)二硫醇分子

图 24(a-c) 是连啞啞分子器件的传输系数曲线,其显示了连啞啞分子与金电极之间的连接区域的变化对连啞啞分子器件传输特性的影响。图 24(a) 是两边金电极都没有添加额外金原子的传输系数曲线;图 24(b) 是两边金电极有一边添加额外金原子,另一边没有添加额外金原子的传输系数曲线;图 24(c) 是两边金电极都添加额外金原子的传输系数曲线。在每幅图中,虚线表示连啞啞分子与金电极之间的距离为 1.5 Å,实线表示连啞啞分子与金电极之间的距离为 2.0 Å,点线表示连啞啞分子与金电极之间的距离为 2.5 Å。从图中可以看出,无论金电极是哪一种结构,连啞啞分子器件在 - 2 eV 到 2 eV

之间都存在两个非常大的输运系数峰,这是来源于连啞啞分子的轨道;无论连啞啞分子与金电极之间的距离是多少,输运系数峰的峰值基本上没有变化,只是输运系数峰的宽度随着距离的增加而变窄。这个计算结果说明连啞啞分子与金电极之间的连接区域的变化对连啞啞分子器件输运特性的影响不大。

图 24(a-b)是二硫醇分子器件的输运系数曲线,其显示了二硫醇分子与金电极之间的连接区域

的变化对二硫醇分子器件输运特性的影响,与图 24(a-c)相对应。从图中可以看出,二硫醇分子器件的输运系数非常小,而且没有什么明显的特征;金电极的表面结构的变化对二硫醇分子器件输运特性有一定的影响,但是变化情况很复杂,没有什么规律可寻;二硫醇分子与金电极之间的距离的变化对二硫醇分子器件输运特性的影响也有类似的结论。这个计算结果说明二硫醇分子与金电极之间的连接区域的变化对二硫醇分子器件输运特性有一定的影响。

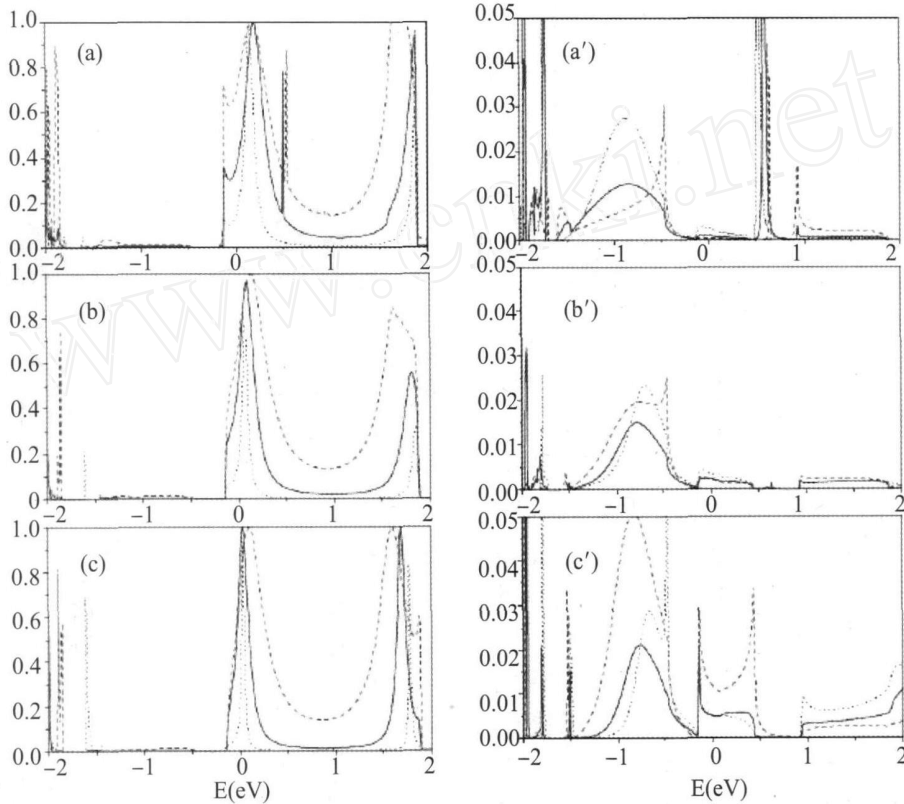


图 24 输运系数曲线:(a-c) 连啞啞分子;(a'-c') 二硫醇分子

以上我们只是利用零偏压下的输运系数来研究分子器件的输运特性,而有限偏压下的输运特性与零偏压下的输运特性是有差别的,因此有必要自洽计算分子器件的伏安特性曲线。由于伏安特性曲线的计算量非常大,因此我们只是选取了连啞啞分子和二硫醇分子在左电极和右电极的吸附位置都相同的分子器件作为研究对象。

图 25(a-c)是连啞啞分子器件的伏安特性曲线。图 25(a)是连啞啞分子吸附在左右电极的 top 位置时的伏安特性曲线。图 25(b)是连啞啞分子吸附在左右电极的 bridge 位置时的伏安特性曲线。图 25(c)是连啞啞分子吸附在左右电极的 hollow 位置时的伏安特性曲线。每幅图中的不同曲线表示处于不

同旋转角下的连啞啞分子的伏安特性曲线。当连啞啞分子吸附在 top 位置和 bridge 位置时,处于不同旋转角下的连啞啞分子的伏安特性曲线变化比较大,而当连啞啞分子吸附在 hollow 位置时,处于不同旋转角下的连啞啞分子的伏安特性曲线变化比较小,这有可能是由金电极选取得比较小造成的。从伏安特性曲线中可以看出,连啞啞分子器件存在负微分电阻现象,这有可能是由准一维金电极造成的^[137]。

图 25(a-c)是二硫醇分子器件的伏安特性曲线,与图 25(a-c)相对应。从图中可以看出,二硫醇分子器件的隧穿电流比连啞啞分子器件的隧穿电流小很多,这在二硫醇分子器件和连啞啞分子器件的输运系数中有所体现。当二硫醇分子吸附在 top 位

置和 bridge 位置时,处于不同旋转角下的二硫醇分子的伏安特性曲线变化比较大,而当二硫醇分子吸附在 hollow 位置时,处于不同旋转角下的二硫醇分子的伏安特性曲线变化比较小,这与连噻啉分子器

件的计算结果是一致的。不同的是连噻啉分子器件的伏安特性曲线的变化比二硫醇分子器件的伏安特性曲线的变化大,这说明连噻啉分子器件比二硫醇分子器件对结构更加敏感。

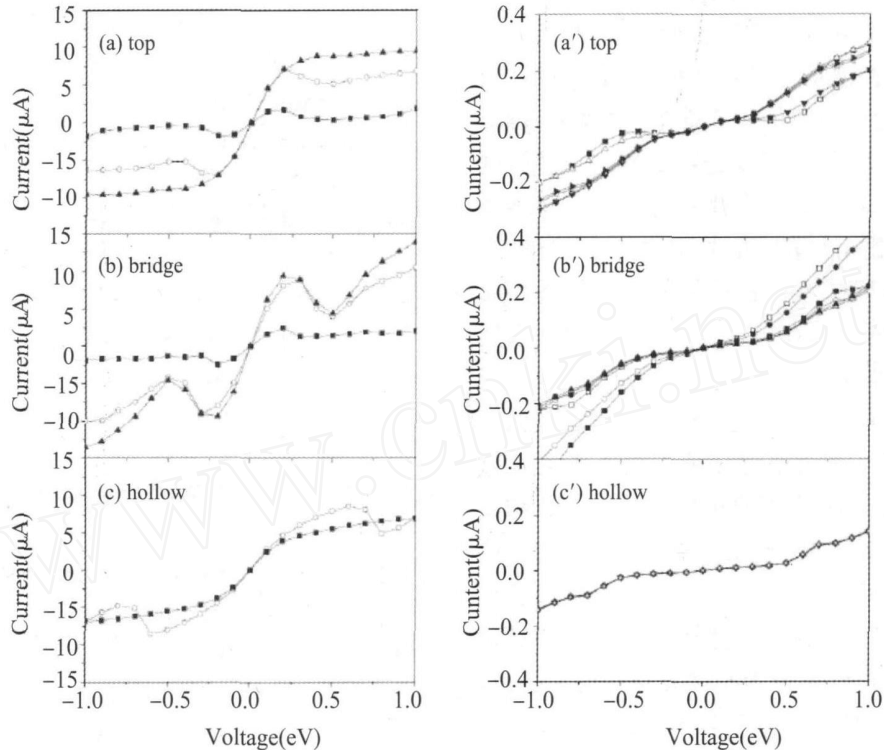


图 25 伏安特性曲线:(a-c) 连噻啉分子;(a'-c') 二硫醇分子

本节对利用第一性原理量子输运计算程序研究若干分子器件的量子输运问题进行了阐述。我们研究了连噻啉分子器件和二硫醇分子器件的输运特性。通过对分子器件进行简单的抽样,得到其平均电导和电导的统计分布。连噻啉分子器件电导的理论计算结果是 $0.39 G_0$, 实验测量结果是 $0.01 G_0$; 二硫醇分子器件电导的理论计算结果是 $0.0025 G_0$, 实验测量结果是 $0.0012 G_0$ 。连噻啉分子器件电导的分布在 $0.0 G_0$ 到 $0.9 G_0$ 之间,二硫醇分子器件电导的分布在 $0.001 G_0$ 到 $0.005 G_0$ 之间。我们改变了金电极的表面结构和分子与金电极之间的距离,发现:连噻啉分子器件中的输运系数峰的峰值基本上没有变化,只是输运系数峰的宽度随着距离的增加而变窄;对二硫醇分子器件来说,其输运系数有一定的变化,但是变化情况很复杂,没有什么规律可寻。这项工作对于今后分子体系输运性质的理论研究起到了重要的指导意义。

8 总结与展望

我们将分子束外延与低能电子衍射和 STM 的表征分析相结合,通过分子力学和第一性原理计算,研究了分子在金属基底上的自组装结构、分子与基底的相互作用本质、自组装结构与物性的调控、单分子的物理性质、功能分子修饰针尖的 STM 成像和分子电导输运特性等。通过基于密度泛函理论的第一性原理计算,结合扫描隧道显微术,研究各种功能分子的自组装新奇结构及其物理化学性质,使得我们能够从真实物理体系中获得第一手数据和灵感,在理论计算和分析的基础上,深入理解自组装结构及其特性的本质,从而实现对自组装结构与特性的人工调控,为实用化的器件构造与特性研究奠定基础。

在实验方面,针对单分子的表征、测量,以及物理化学性质的调控等方面的实验方法还有待改进和发展。在单分子的表征和测量方面,需要将扫描隧

道显微镜与其它手段结合,从空间、能量和时间等方面在单分子或单原子的层面上研究功能复合体系的吸附、组装及其单元物理化学性质,并研究结构与特性的关联,做到人为地可控制备纳米结构及其在器件方面的应用。同时,我们应开展功能分子在半导体或绝缘体基底上的组装与单分子性质进行研究和新型功能纳米结构或复合结构的探索,进行设计与合成制备工作,为构造纳米分子器件提供实验基础。

在理论计算方面,为了快速而准确地描述微观体系的物理性质,首先必须合理地简化真实物理系统,使得在使用相同计算方法时,简化的体系能够真实地反映实际体系的物理化学性质,不会因为系统的简化而人为地引入误差。比如:分子吸附在金属表面可以简化为吸附在一个仅有几层原子的有一定真空层厚度的金属薄层上,但是把半无限表面简化为这样一个体系所带来的误差需要小心的来避免,因为原子层数与真空层厚度的选取对计算结果是否能准确描述真实体系至关重要。还可以对一些较大的分子进行简化,合理地去掉一些与基底相互作用弱的部分,尽可能保留功能基团。其次,在精确度和计算量之间找到符合当时计算条件的平衡点,包括计算方法的选择(分子力学方法或第一性原理计算方法),交换关联泛函的选取,基组的选择等等。第三,计算方法的稳定性和可靠性问题。那就是程序在不同平台上运行,应该得到可重复的结果,对于类似的体系,应用相同的计算方法,应该得到类似的结论。目前从实验上能够获取大量的信息,但是如何提取有效的信息需要理论的强有力支持,特别是对单分子的理论研究,目前的理论框架还不够完善,传统的计算方法有时候不能给出满意的解释,因此,建立新的理论框架,发展有效的计算方法,对一些新现象给出合理的解释,进而实现对新现象的预测并为实验工作提供参考,是今后工作的重要方向之一。

致谢

作者特别感谢 W. Hofer (Liverpool University, UK), S. Pantiledis (Vanderbilt University, USA), H. Guo (McGill University, Canada), H. Fuchs (Muenster University, Germany), L. F. Chi (Muenster University, Germany) 等几位教授的有益讨论和合作;感谢 H. P. Lin 博士 (Liverpool University, UK) 和中科院物理所的时东霞博士、王业亮博士和高利、林晓、程志海、邓智滔、季威、李果和潘理达等同学的合作与讨论。感谢物理所 N04 组

全体职工和同学的合作。

参考文献

- [1] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A. *Nature*, 2000, 408(6812): 541-548; Barth J V, Costantini G, Kern K. *Nature*, 2005, 437(7059): 671-679.
- [2] Cheng Z H, Gao L, Deng Z T, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 2656-2660, 9240-9244; Feng M, Gao L, Du S X, et al. *Adv. Func. Mater.*, 2007, 17: 770-776.
- [3] Elbing M, Ochs R, Koentopp M, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102(25): 8815-8820.
- [4] Reed M A, Tour J M. *Sci. Am.*, 2000, 282(6): 86-93; Feng M, Guo X F, Lin X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 15338-15339; Feng M, Gao L, Deng Z T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 2204-2205.
- [5] Wang Y L, Ji W, Shi D X, et al. *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 075408.
- [6] Jung T A, Schlittler R R, Gimzewski J K, et al. *Science*, 1996, 271(5246): 181-184.
- [7] Cheng J Y, Ross C A, Smith H I, et al. *Adv. Mat.*, 2006, 18(19): 2505-2521.
- [8] Du S X, Gao H J, Seidel C, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(15): 156105.
- [9] Hu Y B, Zhu Y, Gao H J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95(15): 156803.
- [10] Qiu X H, Nazin G V, Ho W. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(19): 196806.
- [11] Deng Z T, Lin H, Ji W, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96(15): 156102.
- [12] Zhao J, Zeng C G, Cheng X, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95(4): 045502.
- [13] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, et al. *Science*, 1999, 286(5444): 1550-1552.
- [14] Dong Z C, Guo X L, Trifonov A S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(8): 086801.
- [15] Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, et al. *Nature*, 2002, 417(6890): 722-725; Liang W J, Shores M P, Bockrath M, et al. *Nature*, 2002, 417(6890): 725-729.
- [16] Gao L, Ji W, Hu Y B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99: 106402.
- [17] Levy M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1979, 76: 6062-6065.
- [18] Khon W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, 1965, 140: 1133-1138.

- [19] Ziegler T. *Chem. Rev.*, 1991, 91(5): 651-667.
- [20] Gunnarsson O, Lundquist B I. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(10): 4274-4298.
- [21] von Barth U, Hedin L. *Phys. Rev. A*, 1979, 20(4): 1693-1703.
- [22] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. *Can. J. Phys.*, 1980, 58: 1200-1211.
- [23] Stoll H, Pavlidou C M E, Preuss H. *Theor. Chim. Acta*, 1978, 49: 143-149.
- [24] Slater J C. *Phys. Rev.*, 1951, 81: 385-390.
- [25] Gáspár R. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, 1954, 3: 263-286.
- [26] Thomas L H. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1927, 23: 542-548.
- [27] Fermi E Z. *Phys.*, 1928, 48: 73-79.
- [28] Dirac P A M. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1930, 26: 376-385.
- [29] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, 136: B864-B871.
- [30] Ceperley D M, Alder B J. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45(7): 566-569.
- [31] Perdew J P, Zunger A. *Phys. Rev. B*, 1981, 23(10): 5048-5079.
- [32] Perdew J P. In: Ziesche P, Eschrig H. Editors. *Electronic Structure of Solids*. Akademie Verlag, Berlin, 1991. Vol. 11.
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [34] Becke A D. *Phys. Rev. A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [35] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [36] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, 64(4): 1045-1097.
- [37] Blochl P E. *Phys. Rev. B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [38] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 43(20): 1494-1497.
- [39] Bachelet G B, Hamann D R, Schlüter M. *Phys. Rev. B*, 1982, 26(8): 4199-4228.
- [40] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [41] Kresse G, Furthmüller J, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11169-11186; Kresse G et al. *Phys. Rev. B*, 1993, 47: R558-R561; VASP. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [42] ABINIT. <http://www.abinit.org/>.
- [43] Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14: 2745-2779.
- [44] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismat/teriac/siesta/>.
- [45] <http://www.gaussian.com/>.
- [46] <http://www.wien2k.at/>.
- [47] Datta S. *Electronic Transport in Mesoscopic System*, England: Cambridge University Press, 1997.
- [48] Taylor J. *Ab-initio Modelling of Transport in Atomic Scale Devices*, PhD thesis, Canada: McGill University, 2000.
- [49] Sancho M P L, Sancho J M L, Rubio J J. *Phys. F: Met. Phys.*, 1984, 14: 1205-1215.
- [50] Sanvito S, Lambert C J, Jefferson J H, et al. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(18): 11936-11948.
- [51] Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, et al. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49: 57-61.
- [52] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. *Science*, 1998, 279: 1907-1909.
- [53] Tersoff J, Hamann D R. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50: 1998-2001.
- [54] Chen C J. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65: 448-451.
- [55] Sautet P, Joachim C, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 185: 23-30.
- [56] Chen J C. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford: Oxford University, 1993.
- [57] Tersoff J, Hamann D R. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50: 1998-2001; Tersoff J, Hamann D R. *Phys. Rev. B* 1985, 31: 805-813.
- [58] Bardeen J. *Phys. Rev. Lett.* 1961, 6: 57-59.
- [59] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, et al. *Phys. Rev. B* 1985, 31: 6207-6215.
- [60] Palotás K, Hofer W A. *J. Phys.: Condens. Matter* 2005, 17: 2705-2713.
- [61] Hofer W A, Foster A S, Shluger A L. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75: 1287-1331.
- [62] Kao J, Allinger N L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99: 975-986.
- [63] Allinger N L, Yan L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 11918.
- [64] Allinger N L, Chen K S, Lii J H. *J. Comput. Chem.*, 1996, 17: 642-668; Allinger N L, Chen K, Katzenellenbogen J A, et al. *J. Comput. Chem.*, 1996, 17: 747-755.
- [65] Weiner S J, Kollman P A, Case D A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106: 765.
- [66] Brooks B R, Bruccoleri R E, Olafson B D, et al. J.

- Comput. Chem. , 1983 , 4 : 187-217.
- [67] Klauk H, Gundlach D J, Bonse M, et al. Appl. Phys. Lett. , 2000 , 76 : 1692-1694.
- [68] Gundlach D J, Lin Y Y, Jackson T N, et al. IEEE Electron Device Lett. , 1997 , 18 : 87-89.
- [69] Meyer zu Heringdorf F J, Reuter M C, Tromp R M, Nature (London) , 2001 , 412 : 517-520.
- [70] Swiggers M L, Xia G, Slinker J D, et al. Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 1300-1302.
- [71] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, et al. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 84 : 1780-1783; Gao H J, Xue Z Q, Wang K Z, et al. Appl. Phys. Lett. , 1996 , 68 : 2192-2194; Ma L P, Song Y L, Gao H J, et al. , Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 : 3752-3753.
- [72] Klauk H, Gundlach D J, Nichols J A, et al. IEEE Trans. Electron Devices , 1999 , 46 : 1258-1263.
- [73] Klauk H, Gundlach D J, Jackson T N. IEEE Electron Device Lett. , 1999 , 20 : 289-291.
- [74] Casalis L, Danisman M F, Nickel B, et al. Phys. Rev. Lett. , 2003 , 90 : 206101.
- [75] Northrup J E, Tiago M L, Louie S G. Phys. Rev. B , 2002 , 66 : 121404.
- [76] Tiago M L, Northrup J E, Louie S G. Phys. Rev. B , 2003 , 67 : 115212.
- [77] Ruiz R, Nickel B, Koch N, et al. Phys. Rev. B , 2003 , 67 : 125406.
- [78] Lukas S, Witte G, Wöll Ch. Phys. Rev. Lett. , 2002 , 88 : 028301.
- [79] Yamaguchi T J. J. Phys. Soc. Jpn. , 1998 , 68 : 1321-1330.
- [80] Seidel C, Ellerbrake R, Gross L, et al. Phys. Rev. B , 2001 , 64 : 195418.
- [81] Seidel C, Poppensieker J, Fuchs H, Surf. Sci. , 1998 , 408 : 223-231.
- [82] Seidel C, Schäfer A H, Fuchs H, Surf. Sci. , 2000 , 459 : 310-322.
- [83] Nowakowski R, Seidel C, Fuchs H, Phys. Rev. B , 2001 , 63 : 195418.
- [84] Glöckler K, Seidel C, Soukopp A, et al. Surf. Sci. , 1998 , 405 : 1-20.
- [85] de Leeuw N H, Nelson C J, J. Phys. Chem. B , 2003 , 107 : 3528-3534.
- [86] Tautz F S, Eremtchenko M, Schaefer J A, et al. Surf. Sci. , 2002 , 502-503 : 176-184.
- [87] Hauschild A, Karki K, Cowie B C C, et al. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 : 036106.
- [88] Taborski J, Väterlein P, Dietz H, et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. , 1995 , 75 : 129-147.
- [89] Hauschild A, Karki K, Cowie B C C, et al. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 : 209602.
- [90] Ji W, Lu Z Y, Gao H J. Phys. Rev. B , 2008 , 77 : 113406.
- [91] Hiramoto M, Kawase S, Yokoyama M, Jpn. J. Appl. Phys. , 1996 , 35 Part 2 : L349-L351.
- [92] Shichiri T, Suezaki M, Inoue T, Chem. Lett. , 1992 , 21 : 1717-1720.
- [93] Nakahara H, Kitahara K, Nishi H, et al. Chem. Lett. , 1992 , 21 : 711-714.
- [94] Mu Z, Wang Z, Zhang X, et al. J. Phys. Chem. B , 2004 , 108 : 19955-19959.
- [95] Ye K, Wang J, Sun H, et al. J. Phys. Chem. B , 2005 , 109 : 8008-8016.
- [96] Qiu D, Ye K, Wang Y, et al. Langmuir , 2003 , 19 : 678-681.
- [97] Jabbour G E, Kawabe Y, Shaheen S E, et al. Appl. Phys. Lett. , 1997 , 71 : 1762-1764.
- [98] Giancarlo L C, Flynn G W. Acc. Chem. Res. , 2000 , 33 : 491-501.
- [99] Tao F, Bemasek S L. J. Am. Chem. Soc. , 2005 , 127 : 12750-12751.
- [100] Stone M T, Heemstra J M, Moore J S, et al. Acc. Chem. Res. , 2006 , 39 : 11-20.
- [101] Hewson A C. The Kondo Problem to Heavy Fermions, Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [102] Madhavan V, Chen W, Jamneala T, et al. Science , 1998 , 280 : 567-569.
- [103] Li J, Schneider W D, Berndt R, et al. Phys. Rev. Lett. , 1998 , 80 : 2893-2896.
- [104] Wahl P, Simon P, Diekhöner, et al. Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 : 166601.
- [105] Zhao A D, Li Q X, Chen L, et al. Science , 2005 , 309 : 1542-1544.
- [106] Iancu V, Deshpande A, Hla S W. Nano Lett. , 2006 , 6 : 820-823.
- [107] Jamneala T, Madhavan V, Chen W, et al. Phys. Rev. B , 2000 , 61 : 9990-9993.
- [108] Gruner G, Zawadowski A. Rep. Prog. Phys. , 1974 , 37 : 1497-1583.
- [109] Lu X, Hips K W. J. Phys. Chem. B , 1997 , 101 : 5391-5396.
- [110] Fano U. Phys. Rev. , 1961 , 124 : 1866-1878.
- [111] Manoharan H C, Lutz C P, Eigler D M, Nature (London) , 2000 , 403 : 512-515.
- [112] Deng Z T, Lin H, Ji W, et al. Phys. Rev. Lett. ,

- 2006, 96: 156102.
- [113] Gmzewski J K, Joachim C. *Science*, 1999, 283 (5408): 1683-1688.
- [114] Rosei F, Schunack M, Naitoh Y, et al. *Prog. Surf. Sci.*, 2003, 71: 95-146.
- [115] Lemay S G, Janssen J W, van den Hout M, et al. *Nature*, 2001, 412: 617-620.
- [116] Nazin G V, Qiu X H, Ho W, *Science*, 2003, 302: 77-81.
- [117] Emberly E G, Kirczenow G, *Rhys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 188301.
- [118] Kuntze J, Berndt R, Jiang P, et al. *Phys. Rev. B*, 2002, 65: 233405.
- [119] Stojkovic S M, Gourdon A, Joachim C. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94: 026803.
- [120] Skotheim T A, Elsenbaumer R L, Reynolds J R, Eds. *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.
- [121] Rubinson J F, Mark H B. *Conductive Polymers and Polymer Electrolytes: From Biology to Photovoltaics*, ACS, Washington D C, 2002.
- [122] Huang H, Mao H Y, Chen Q, et al. *Phys. B*, 2004, 352: 36-41.
- [123] Mittendorfer F, Hafner J. *Surf. Sci.*, 2001, 472: 133-153.
- [124] Joachim C, Ratner M A. *PNAS*, 2005, 102: 8801-8808.
- [125] Chen F, Hihath J, Huang Z, et al. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 535-564.
- [126] Mehrez H, Wlasenko A, Larade B, et al. *Phys. Rev. B*, 2002, 65: 195419.
- [127] Reed M A, Zhou C, Muller C J, et al. *Science*, 1997, 278 (5336): 252-254.
- [128] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, et al. *Science*, 1999, 286: 1550-1552.
- [129] Xu B Q, Tao N J. *Science*, 2003, 301: 1221-1223.
- [130] Xu B Q, Xiao X Y, Tao N J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 16164-16151.
- [131] Xiao X Y, Xu B Q, Tao N J. *Nano Lett.*, 2004, 4: 267-271.
- [132] Di Ventra M, Pantelides S T, Lang N D. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84: 979-982.
- [133] Lang N D. *Phys. Rev. B*, 1995, 52: 5335-5342.
- [134] Xue Y Q, Ratner M A. *Phys. Rev. B*, 2003, 68: 115406.
- [135] Xue Y Q, Ratner M A. *Phys. Rev. B*, 2003, 68: 115407.
- [136] TransiestaC. <http://www.atomistix.com/>.
- [137] Larade B, Taylor J, Mehrez H, et al. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 075420.

SELF-ASSEMBLY OF FUNCTIONAL MOLECULAR STRUCTURES AND PHYSICAL PROPERTIES OF SINGLE MOLECULES : AB INITIO CALCULATIONS BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND SCANNING TUNNELING MICROSCOPY ()

DU Shi-xuan , GAO Hong-jun

(Beijing National Laboratory for Condensed Mater Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract : Imaging of the self-assembly growth of low dimensional molecular nanostructure at a single molecular scale , understanding its formation mechanism , and controlling the configurations and physical properties of the formed functional molecular nanostructures , are of importance in the field of low dimensional physics and device applications. We review the self-assembly of functional molecules on metal substrates based on density functional theory using ab initio calculations and ultrahigh vacuum molecular beam epitaxy technique. After a brief introduction of theory , we present the self-assembled molecular structures , interface properties , structural controlling , “ ultimate ” scanning tunneling microscopy imaging , controlling of the structure and quantum properties of a single molecule. Finally , we give an outlook of the functional molecular nanostructure formation , their physical properties , and potential applications by combination of the experiments and the ab initio calculations.

Key words : Density Functional Theory ; ab initio calculation ; self-assembly ; electronic structure ; imaging at single molecule scale.