

C₆₀分子在低维晶格中的取向序*

侯建国

(中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 取向序是由大分子或团簇构成的新型材料的一个重要概念。利用高分辨扫描隧道显微镜,对两种典型的低维 C₆₀分子晶格体系的取向序进行了研究:二维 C₆₀分子阵列和 C₆₀分子多层膜(111)表面。由于外部晶场环境的改变,这两种体系的分子取向序与宏观 C₆₀晶体材料有着明显不同,并且出现了一些特殊现象。

关键词 C₆₀, 低维晶格, 取向序

近年来,人们已开始利用稳定的大分子和团簇。例如,富勒烯、碳纳米管、硫醇、金属酞菁化合物等,作为基本的构成单元来设计和合成新型纳米材料。不同于传统材料的是,这些新型材料除存在平移自由度外,还存在构成单元的取向自由度。了解取向序对于研究这些新型材料的结构和性质具有极其重要的意义。

例如,C₆₀分子有着非常独特的三维笼状结构。在室温下,C₆₀晶体为面心立方(fcc)结构,分子近乎无序地自由转动;当C₆₀固体冷却到260K,分子旋转开始变得有序,晶格也转变为简单立方(sc)结构,存在两种分子取向状态^[1];在90K以下,这两种状态被冻结,晶格处于玻璃相^[2]。对于低维C₆₀晶格,晶场的改变使得这些系统中的取向序发生变化,存在大量的未知问题需要我们去研究。扫描隧道显微镜(STM)在固体表面实空间的原子级分辨率成像方面已经取得了长足的进展,使得STM成为研究分子取向序的有力工具。我们使用低温高分辨率STM研究了两种典型低维晶格中的C₆₀分子取向序:一种是二维分子阵列,另一种是多层C₆₀岛(111)表面;结合局域密度近似(LDA)计算和总能量优化,确定了两个系统中C₆₀分子的取向构型,发现了一些新奇的

现象。

1 二维 C₆₀分子阵列的取向序

二维 C₆₀分子阵列的取向序很复杂,例如,C₆₀固体的表面熔化实验结果导致了一个两阶段旋转无序的机制的提出^[3]。

我们的实验在 10^{-11} mbar 真空度下进行,使用 OMICRON 公司出产的超高真空低温 STM,针尖为电化学腐蚀的钨针尖。为减小衬底的影响,我们在 Au(111)表面上组装上一层硫醇单分子膜,因为硫醇链化学键饱和,在 C₆₀分子和自组装膜之间没有明显的相互作用。这种方法具有两个优点:一是能获得反映 C₆₀分子本征电子结构的 STM 图像,二是使得 C₆₀分子有可能形成接近理想的二维体系。再把此衬底送入 STM 腔内,将 C₆₀分子热蒸发到衬底上形成亚单层膜,STM 成像表明 C₆₀分子形成六角紧密堆排列。在室温下,边缘的分子容易脱开和扩散,C₆₀分子表现为平滑的半球形突起,表明 C₆₀分子在自由旋转,这不同于 C₆₀分子在金属或半导体表面上被强相互作用束缚。在 77K, C₆₀呈现半球形、倾斜的环形或不对称的哑铃状,表明 C₆₀分子绕固定轴旋转。当样品冷却到 5K 以下,STM 图像开始显现 C₆₀分子的精细结构,与 C₆₀的笼状结构非常匹配,这是第一次

* 收稿日期:2002年4月15日

利用 STM 观察到 C_{60} 笼状结构。根据以上结果, 我们认为二维 C_{60} 阵列应该和 C_{60} 块体一样存在有序旋转运动相, 但是从有序旋转到运动被冻结的相变温度应该低于 77K, 比块体的相变温度至少低 13K^[4]。和 C_{60} 块体相比, 二维 C_{60} 阵列在 5K 温度下形成了取向有序畴。所有的结果都表明 C_{60} 与硫醇的相互作用是很弱的。

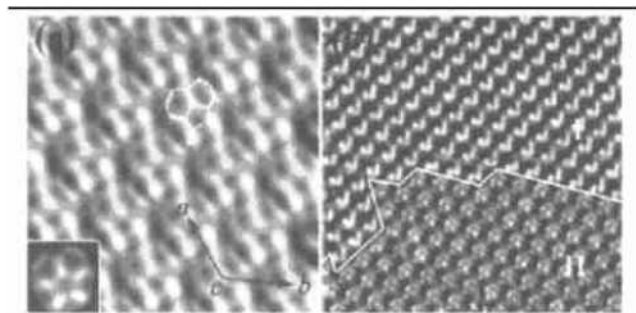


图 1 (a) 可观察到 C_{60} 分子内部结构的高分辨 STM 图像 (插图为理论模拟图像);
(b) 两种二维 C_{60} 分子取向畴及其畴界

一般来说, 观察到的分子 STM 图像与分子的电子结构相关。我们计算了自由 C_{60} 分子不同取向的局域态密度, 采用 Tersoff-Hamman 公式及其推论^[5]来模拟 STM 图像, STM 隧穿电流表示为:

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

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

$\rho(r, E)$, $\Psi_i(r)$ 和 E_F 分别是 C_{60} 分子的局域态密度、能量为 E_i 的波函数和费米能级。通过离散变分 LDA 方法计算出 C_{60} 分子的电子结构, 将不同的分子轨道按照相同权重相加得到局域态密度, 计算距离 C_{60} 分子 16 波尔半径处的半球上的局域态密度分布。理论模拟 STM 图像显示: 恒流模式的空态图像由一些高亮的五边形组成, 与实际笼状结构中的五边形面相对; 恒流模式的占据态图像由不同长度和亮度的相连的条纹构成, 较亮的条纹对应六边形面之间的 C-C 双键, 较暗的条纹对应于五边形和六边形之间的 C-C 单键。这些理论模拟图像与我们的实验结果一致。

为了模拟取向序, 我们采用 Lamour-Michel 方

法^[6]进行总能量优化, 发现了三个势能局域最小值, 其中所有分子都是同一取向, 分别表示为 A、B 和 C 相。我们模拟了相应取向的 STM 恒流模式空态图像, 与实验图像相比, 证实了图 1(a) 中的取向畴与 A 相相对应, 也发现了与 B 相对应的取向畴。

我们还观察到与 A 相和 B 相对应的两个不同取向畴组成的单阵列(图 1(b)), 畴边界两边的分子的取向完全不同, 但在畴边界上没有位置缺陷, 整个 C_{60} 分子阵列仍然保持整体的平移对称性。 C_{60} 分子由 60 个单键和 30 个双键组成, 单键之间电荷密度低, 双键之间电荷密度高, 因此, 分子之间的相互作用势除了范得瓦耳斯势之外, 还有依靠分子取向的键与键之间的库伦势, 后者导致畴能量有 0.1eV/分子的变化。这样大的能量差别就有可能使位置取向序和键取向序在越过畴界后得以保存。 C_{60} 形成取向有序畴表明畴能大小的变化给分子旋转势垒设置了上限, 然而没有发现位置与键取向畴壁(如稀有气体吸附在石墨表面的例子中), 表明衬底场在水平方向的变化比 C_{60} 分子相互作用势要小得多。我们认为观察到的这种新奇的取向拓扑结构是二维系统固有的性质。

该研究的论文^[7]发表在 *Nature* 杂志上, 审稿人认为:“文章思路清晰地论述了一项构思巧妙、实验严谨的研究工作……我相信这个发现是非常独特的, 我认为这项研究的实验结果及其解释都很有说服力……从我的观点来看, 这项研究成果非同寻常, 文章很适于在 *Nature* 上发表。”此工作被评为 2001 年中国十大科技进展之一。

2 固体 C_{60} (111) 表面的取向序

类似于 C_{60} 块体中取向由 fcc 到 sc 的转变, 在由两到三层 C_{60} 分子构成的薄膜上, 在 TC= 225—235K 发生的由 1×1 到 2×2 、无序到有序的转变已被大量衍射实验和理论计算证实^[8]。但是, 衍射实验只能提供表面超晶格的统计信息, 无法得到分子的实际取向结构。

我们在实验中采用 Si(100) - (2×1) 表面作为衬底, 将 C_{60} 分子蒸发到衬底表面上形成 2 个单层厚的薄膜, 然后在 300°C 快速退火, 使 C_{60} 分子晶化成多层岛, 从 STM 图像可以看出这些岛是由大约 10 层紧密堆排列的 C_{60} 分子构成。在 78K 下扫描得到

STM 图像, 由于 C₆₀ 薄膜带隙为 1.6—1.9 eV, 该实验中电压设为 5.5 V, 电流保持在 50 pA。图 2(a) 为在 78 K 下 C₆₀ 岛 (111) 表面的空态 STM 形貌图, 可以看到有序的 2×2 超晶格结构, 而不是固体中的取向玻璃相^[2]。在超晶格的每一个单胞中可以清楚看到一个 C₆₀ 分子形状为三个圆形突起, 另有三个 C₆₀ 分子形状为哑铃状。我们又多次将样品冷却到液氮温度再加热到室温, 得到的是同样的图像, 说明我们的结果的重复性很好。

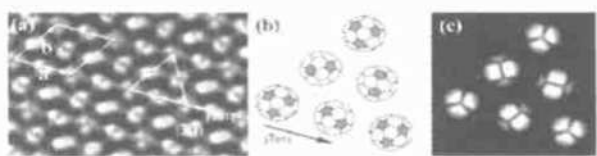


图 2 (a) C₆₀ 岛表面的空态 STM 图像, 可以看到 2×2 超晶格;
(b) C₆₀(111) 平面的分子取向构型示意图;
(c) 理论模拟 STM 图像

毫无疑问, 不同的分子形状是由 C₆₀ 分子不同取向引起的。在 C₆₀ 固体理想的有序结构中, 一个分子的电子密度高的 6:6 键对着相邻分子的一个电子密度低的五边形面, 这样的相对取向是稳固的^[1], C₆₀ 分子的高对称性使得所有 12 个最近邻之间的相互作用得到最优化。在 C₆₀ 固体表面, 由于对称性的破坏, 不存在从 fcc 到 sc 转变的驱动力, 但 2×2 超晶格的存在表明包含 C₆₀ 分子 9 个最近邻形成的晶场仍然有能力驱使分子体系变成一个取向有序态^[9]。类似固体中理想的有序结构, 我们假设了一个 C₆₀(111) 表面的分子取向构型(图 2(b)), 图 2(c) 是理论模拟自由 C₆₀ 分子的 STM 空态图像, 可以看到理论模拟重现了实验 STM 图像的主要形貌。基于以上结果, 我们认为是 C₆₀(111) 表面分子的取向结构与固体材料中相似。

在晶态 C₆₀ 固体中, 由于晶场的高对称性, 所有的 C₆₀ 分子的取向结构可以由单个序参量决定^[1]。在 C₆₀ 固体表面, 晶格平移对称性的破坏使得 C₆₀ 分子处于一非对称晶场中, 导致处于单胞中的几个 C₆₀ 分子不等效。通过考虑两个序参量, Passerone D. 等预言在一个单胞中有两种亚晶格^[9], 但是在图 2(a) 中, 一个单胞中的三个哑铃状分子并不完全相同,

一边的哑铃状结构比另一边要亮一些, 即分子的取向稍微倾斜, 这说明两个序参量并不足以使表面 C₆₀ 分子的取向得到最优化。Savin S. 等^[10] 的计算结果也表明 6:6 键对五边形的构型并不是能量最低点。我们认为 C₆₀(111) 表面的对称破缺很有可能导致 C₆₀ 分子取向构型重新最优化。为了全面理解表面 C₆₀ 分子取向结构, 还有更多细致的理论工作要去完成, 我们对固体 C₆₀ 表面的 STM 观测为将来的工作提供了最初的取向设置。

该研究的论文^[11] 发表在 *Phys. Rev. B* 上。

3 结论

在低温下利用 STM 研究了两种典型低维 C₆₀ 晶格的取向序。在硫醇单分子膜上, C₆₀ 二维分子阵列是理想的二维体系, 有着由取向自由度产生的新的拓扑有序。在 5 K 温度下, C₆₀ 形成了密堆积畴, 在同一畴区分子的取向保持一致, 但在越过畴界后取向突然改变, 位置序和键取向序在越过畴界后保持不变。与在固体中的取向玻璃相不同, 78 K 温度下在多层 C₆₀ 薄膜(111) 表面存在有序的 2×2 超晶格, 用理论模拟结果与 STM 图象中分子的形状相比较, 我们发现除了一些复杂的细节, 表面 C₆₀ 分子的取向构型与固体内部很相似。这种相似表明了最近邻分子的相互作用导致分子变为取向有序态。

致谢 此项工作得到了国家自然科学基金、中国科学院国际量子中心基金和国家重点基础研究发展规划项目(G1999075305) 等的支持。

主要参考文献

- 1 David W I F, Ibberson R M, Matthewman J C et al. Crystal structure and bonding of ordered C₆₀. *Nature*, 1991, 353: 147–149.
- 2 Yu R C, Tea N, Salamon M B et al. Thermal conductivity of single crystal C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 2 050–2 053.
- 3 Laforge C, Passerone D, Harris A B et al. Two-stage rotational disordering of a molecular crystal surface: C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87: 085503.

- 4 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. (Academic, San Diego, 1996).
- 5 Tersoff J, Hamann D R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 1 998 – 2 001.
- 6 Lamoen D, Michel K H. Crystal-field orientational order and lattice contraction in solid C_{60} . J. Chem. Phys., 1994, 101: 1 435– 1 443.
- 7 Hou J G, Yang J L, Wang H Q et al. Topological of two-dimensional C_{60} domains. Nature, 2001, 409: 304– 305.
- 8 Benning P J, Stepniak F, Weaver J. H. Electron diffraction and photoelectron spectroscopy studies of fullerene and alkali-metal fulleride films. Phys. Rev. B, 1993, 48: 9 086– 9 096.
- 9 Passerone D, Tosatti E. Surface rotational disordering in crystalline C_{60} . Surf. Rev. Lett., 1997, 4: 859– 861.
- 10 Savin S, Harris A B, Yildirim T. Towards a microscopic approach to the intermolecular interaction in solid C_{60} . Phys. Rev. B, 1997, 55: 14 182– 14 199.
- 11 Wang H Q, Zeng C G, Wang B et al. Orientational configurations of the C_{60} molecules in the 2×2 superlattice on a solid $C_{60}(111)$ surface at low temperature. Phys. Rev. B, 2001, 63: 085417.

Orientational Order of C_{60} Molecules in Low-dimensional Lattice

Hou Jianguo

(University of Science and Technology of China, 230026 Hefei)

The orientational order is an important concept of the materials composed of large molecules or clusters. Using high-resolution scanning tunneling microscopy, we have studied the orientational order of two kinds of typical low-dimensional C_{60} lattices: two-dimensional molecules array and $C_{60}(111)$ multiplayer film surface. Due to the change of the crystal field, their orientational orders are distinctly different from those in bulk system, and some unique phenomena appear.

侯建国 男, 中国科学技术大学副校长, 中国科学技术大学理化科学中心主任, 中国科学院结构研究开放实验室主任, 中国科学院物理学科专家委员会成员, 中国物理学会表面物理专业委员会副主任。1989 年获中国科学技术大学理学博士学位。1991—1995 年, 先后在美国加州大学 Berkeley 分校物理系和 Oregon 州立大学化学系从事研究工作, 主要研究方向: 薄膜与表面物理, 团簇与低维结构的制备、量子特性及扫描隧道显微镜应用研究等。在薄膜与表面物理, 团簇与低维结构的制备、量子特性及扫描隧道显微镜应用等物理、化学和材料基础研究的交叉前沿领域中取得了多项有重要意义的研究成果。曾作为项目负责人获中国科学院自然科学奖一等奖(1997 年), 香港求是基金会“物理学杰出青年学者奖”。荣获“全国优秀留学回国人员”、中国科学院有突出贡献的中青年专家称号和安徽省“五四青年奖章”。已在包括英国《自然》、美国《物理评论快报》等重要学术刊物上发表论文 80 余篇, 申请专利 3 项。