

双酞菁镧的扫描隧道显微像

阮理科 黄桂珍 白春礼* 刘云圻 朱道本

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词 STM、 Pc_2Lu

具有电致变色特性的 Pc_2Lu (lutetium diphthalocyanine, 双酞菁镧) 是一种很有前途的显示材料^[1], 同时 Pc_2Lu 又是一种分子型半导体^[2], 因此它的结构和性质受到广泛的研究和重视^[1-5]. 为直接观察复杂有机物分子结构及其在基底上的吸附性质, 我们用 STM (scanning tunneling microscope, 扫描隧道显微镜) 分别对吸附在石墨和 Pc_2Lu 分子层上的 Pc_2Lu 进行研究, 所得到的单个 Pc_2Lu 分子的 STM 图像与 X 射线衍射结果相符.

将醋酸镧和二氰苯混合后装入一个抽空的玻璃安瓿中, 然后把产物用硅胶进行纯化并在 250—260°C 温度下真空干燥 1 h, 得到纯 Pc_2Lu 样品.

实验所用仪器是我们自行研制的 STM^[6-8]. 用这台仪器, 我们先后观察了分子型晶体^[9]、卵磷脂生物膜^[10]和二氯化汞在导电基底上的吸附^[11]等. 把直径 0.5 mm 的钨丝在 1.5 mol 氢氧化钠水溶液中腐蚀后所得针尖作为 STM 针尖. 把作为基底的石墨固定在 STM 的样品架上, 然后滴 0.01 ml 10^{-8} mol/L 的 Pc_2Lu 氯仿稀溶液. 等溶剂挥发后进行 STM 实验.

图 1 是 Pc_2Lu 的分子结构示意图. 分子中有两个酞菁环, 每个酞菁环由四个异吡咯环组成. 镧离子位于两个酞菁环之间, 并与酞菁环上的异吡咯氮形成八配位体, 镧离子与两个酞菁环之间的距离分别为 1.35 和 1.34 Å, 整个分子呈三明治结构. 在晶体中, Pc_2Lu 分子的一个酞菁环呈平面性结构, 而另一个酞菁环的平面性发生严重扭曲^[4].

图 2 是吸附在石墨表面上 Pc_2Lu 的 STM 图像, 视野中仅看到一个吸附物分子, 分子的大小为 11×13 Å. 比较图 1 和图 2, 由分子的大小可知吸附物分子的酞菁环平面与基底面平行. X 射线衍射实验表明^[4]: Pc_2Lu 分子中有一个酞菁环平面发生严重扭曲, 所有的吡咯环及苯环都相对于由四个异吡咯氮所组成的平面向外翘起, 其中有一个苯环及相邻的吡咯环与由四个异吡咯氮所组成的平面所形成的二面角最大, 为 13.8 和 13.5°. 可以注意到图 2 中环状物左上角位置较高(图像较亮), 这表明所观察到的环很可能是 Pc_2Lu 分子中平面性发生扭曲的酞菁环, 当 Pc_2Lu 分子吸附在具有原子尺度平整的高定向石墨表面时, 分子中平面性较好的酞菁环与基底相接触.

在已经吸附了 Pc_2Lu 的石墨上再滴加 Pc_2Lu 溶液, 如此反复多次可使石墨上吸附多层的 Pc_2Lu 分子. 吸附在 Pc_2Lu 分子层上的单个 Pc_2Lu 分子的 STM 图像如图 3 所示, 分子的大小与图 2 相近而形状有所不同, 由四个小亮斑组成的大环结构对应于分子中的一个酞菁环, 其中每一个小亮斑(直径约为 4—5 Å)对应于酞菁环中的一个异吡咯环. 四个亮斑呈菱形分布表明观察角度并未与分子的酞菁环平面相垂直. Gimzewski^[12] 曾对酞菁铜分子进行过观

本文 1990 年 3 月 15 日收到. 1990 年 5 月 15 日收到修改稿.

* 通讯联系人.

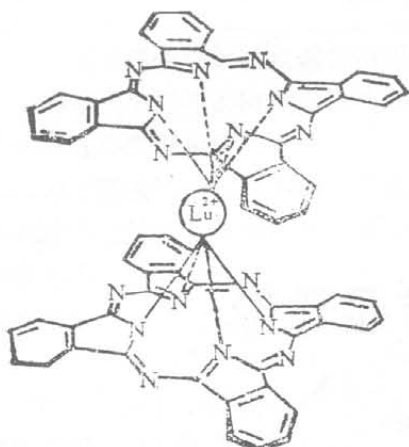


图1 Pc_2Lu 的分子结构示意图

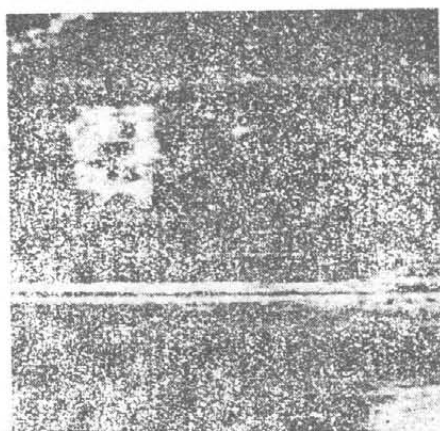


图2 吸附在石墨表面的单个 Pc_2Lu 分子的 STM 像
扫描范围是 $49 \times 58 \text{ \AA}$, 偏压和预置电流分别为 -64 mV 和 0.9 nA

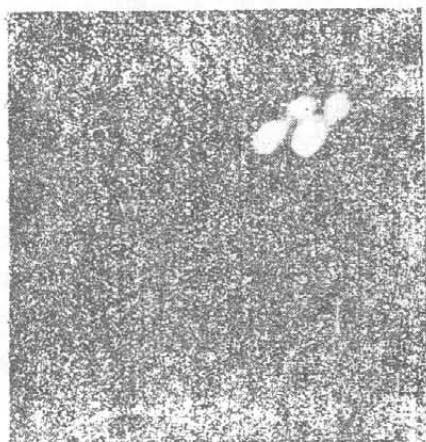


图3 吸附在 Pc_2Lu 层上的单个 Pc_2Lu 分子 STM 灰度像

偏压和预置电流分别为 -137 mV 和 0.7 nA , 扫描范围是 $58 \text{ \AA} \times 63 \text{ \AA}$. 图像显示出带四个齿的环形结构

察,由于铜离子位于酞菁环平面上, STM 图像可以显示出铜离子的位置。但对于双酞菁分子来说,镧离子比酞菁环平面低 1.35 \AA , 因此图 2 及图 3 中吸附物分子 STM 像中央部位较暗。

STM 图像不仅取决于被观察物质,而且还与基底材料有关,不同的基底可能使产生隧道效应涉及的电子能级有所差异,从而产生出不同的 STM 像。图 2 与图 3 中吸附物分子的 STM 图像有所差异,但分子的大小尺寸基本一致,并与 X 射线衍射实验结果相符。

据我们所知这是用 STM 首次直接观察到的单个 Pc_2Lu 分子图像。实验表明:把有机物分子沉积在平整的导电基底上是观察有机分子结构的一种行之有效办法,单个分子的直接成像将有助于对有机物分子结构和其与基底吸附状态的了解和认识。

致谢:感谢钱人元教授在讨论过程中给予的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] Kirin, I.S., M oskalev, P. N. and Moskalev, Yu. A., *Russian J. Inorg. Chem.*, **10**(1965), 1065.
- [2] Andre, J. J. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **115**(1985), 463.
- [3] Chang, A. T. and Marchon, J. C., *Inorg. Chim. Acta*, **53**(1981), L241.
- [4] de Cian, A. et al., *Inorg. Chem.*, **24**(1985), 3162.
- [5] Msadak, M. et al., *J. Chem. Phys.*, **83**(1986), 3: 211.
- [6] 白春礼等,物理化学学报, **5**(1989),3.
- [7] 黄桂珍等,物理, **18**(1989),6: 361.
- [8] 白春礼等,科学通报, **34**(1989),5: 339.
- [9] 白春礼等, *J. Uac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 1: 484.
- [10] 罗常红等, *J. Uac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 1: 684.
- [11] 谢有畅等, *J. Uac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 1: 610.
- [12] Gimzewski, J. K. et al., *Surface Sci.*, **181**(1987), 267.