

Исследование электронной структуры комплексов фталоцианина меди CuPc с атомом лития

И. И. Врубель^{*1)}, А. А. Первишко^{*+}

^{*}Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

⁺Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 5 февраля 2020 г.

После переработки 14 февраля 2020 г.

Принята к публикации 15 февраля 2020 г.

В приближении теории функционала плотности проведены исследования электронной структуры молекулы фталоцианина меди CuPc, а также ее энергетически устойчивых комплексобразований с атомом лития. Проанализировано влияние величины параметра Хаббарда на энергетическое расщепление $3d$ оболочки меди в комплексе CuPc. Показано, что отсутствие резонанса Абрикосова–Сула в комплексе фталоцианина меди при добавлении лития к молекуле связано с заполнением ее высшей молекулярной орбитали. Рассчитана величина туннельного тока через данные металлорганические комплексы, что соответствует изображениям, полученным при сканирующей туннельной микроскопии.

DOI: 10.31857/S0370274X20050100

Введение. Использование магнитных органических молекул рассматривается в качестве одного из перспективных направлений для развития электроники следующего поколения [1]. Благодаря относительной простоте синтеза этих соединений, а также их химической стабильности, металлфталоцианины – органические, обычно плоские молекулы, состоящие из атома металла, окруженного органическим лигандом в виде четырех изоиндольных колец, были использованы при разработке органических тонкопленочных транзисторов [2–5], диодов [6], солнечных батарей [7, 8] и сенсоров [9]. Наибольшую популярность получили фталоцианины переходных металлов, проявляющие свойства одномолекулярных магнитов [10, 11]. Наряду с изучением их магнитных свойств было также обнаружено изменение их электрических характеристик [12], в частности, переход металл-изолятор при добавлении щелочных металлов к органическому комплексу [13–15]. Несмотря на повышенный интерес к данным системам, объяснение взаимодействия между щелочным металлом и органической молекулой, которое определяет энергетический спектр металлорганического комплекса, на молекулярном уровне все еще требует детального исследования.

В настоящей работе представлены результаты модельных *ab initio* расчетов электронной структуры фталоцианина меди (рис. 1а), а также проанализи-

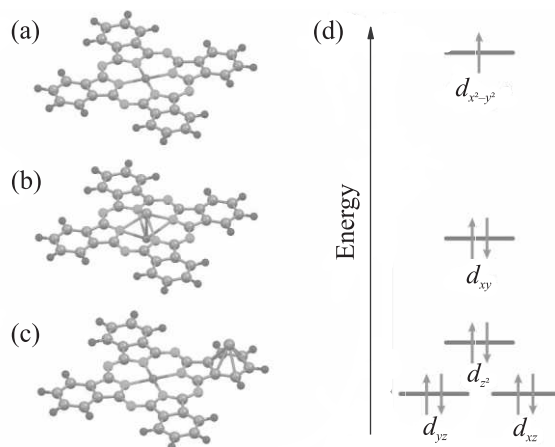


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Пространственная структура молекулы фталоцианина меди CuPc, состоящая из атомов меди (красный), азота (зеленый), углерода (серый) и водорода (синий). (б) – Структура комплексобразования молекулы фталоцианина меди с атомом лития (фиолетовый) в окружении меди CuPc + Li^{Cu}. (с) – Молекула фталоцианина меди с атомом лития в окружении изоиндольного кольца CuPc + Li^{ring}. (d) – Схема энергетических уровней, демонстрирующая расщепление $3d$ орбитали меди Cu²⁺ в плоскоквадратной конфигурации, вызванная влиянием лигандов

ровано влияние атома лития на плотность состояний металлорганического комплекса CuPc в двух энергетически устойчивых конфигурациях (рис. 1б, с). Продемонстрировано соответствие между рассчи-

¹⁾e-mail: ivanvrubel@ya.ru

танними топографическими картами силы туннельного тока через данные системы и экспериментальными данными, полученными методом сканирующей туннельной микроскопии [16].

Методология. Традиционно в рамках теоретических исследований электронной структуры молекулярных комплексов используются методы, основанные на теории функционала плотности (*density functional theory* – DFT) [17, 18], где влияние многочастичных эффектов учитывается посредством различных приближений для обменно-корреляционных функционалов [19]. В настоящей работе расчет электронной структуры молекулы CuPc и комплексов с атомом лития проводился с использованием обобщенной градиентной аппроксимации (*generalized gradient approximation* – GGA) с параметризацией Пердью–Бурке–Эрнзенхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof – PBE) [20], реализованной в программном пакете для квантово-механического моделирования Quantum ESPRESSO (open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [21, 22]. Величина граничной кинетической энергии плоских волн, использованных в расчете в качестве базиса, достаточного для полного разложения самосогласованного решения в Γ -точке, соответствует 1000 эВ. Вследствие наличия в системе сильно коррелированных электронов, занимающих $3d$ оболочку иона меди Cu^{2+} , в расчетах дополнительно была введена поправка Хаббарда (*Hubbard correction, DFT + U*) [23], учитывающая эффект кулоновского отталкивания на ионе меди.

Оценка эффективности используемого приближения осуществлялась с помощью сравнения результатов расчета с теорией кристаллического поля [24, 25]. Согласно этой модели, вырождение $3d$ орбитали атомов переходных металлов в плоскоквадратном окружении частично снимается по схеме, приведенной на рис. 1d, что выполняется и для иона меди Cu^{2+} в исследуемом комплексе, имеющего $3d^9$ конфигурацию. В связи с тем, что молекулярные орбитали комплекса CuPc по причине гибридизации являются суперпозицией вкладов различных атомных орбиталей элементов, образующих данный комплекс, их прямое сравнение с теорией кристаллического поля не возможно, так как последняя рассматривает изменение положения энергетических уровней атомных орбиталей окружением точечных заряженных лигандов. Поэтому в дальнейшем под рассчитанным энергетическим положением $3d$ орбиталей меди в комплексе CuPc понимается усредненная по энергии спроецированная на атомные орбитали плотность состояний (*projected density of states* – PDOS) вида:

$$E_{3d,l} = \int_{-\infty}^{E_{\max}} \varepsilon \text{PDOS}_l(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

где $E_{3d,l}$ – оценка энергетического положения $3d$ орбитали с моментом l , ε – одночастичная энергия, $\text{PDOS}_l(\varepsilon)$ – плотность состояний, спроецированная на искомую $3d$ орбиталь иона меди, E_{\max} – энергия высшего занятого уровня.

Молекула CuPc. Результаты расчета наборов $E_{3d,l}$ для $3d$ орбиталей иона Cu^{2+} в зависимости от значения поправки Хаббарда U представлены на рис. 2. Как видно из графика, электронная структу-

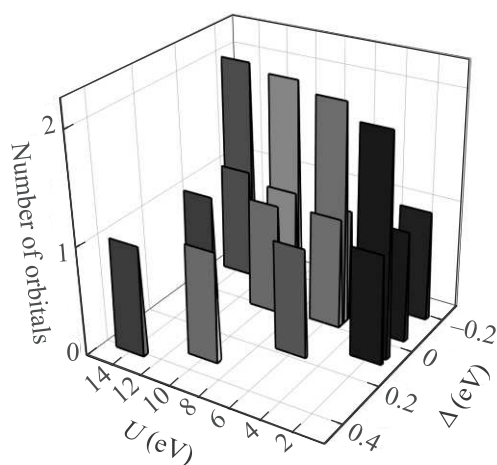


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость относительной энергии расщепления кристаллическим полем $3d$ оболочек иона меди Δ от величины параметра Хаббарда U . Высота столбца гистограммы характеризует степень вырождения энергетического уровня

ра комплекса сильно зависит от величины поправки. При значениях U , превышающих 6 эВ, вырожденная $3d$ орбиталь меди расщепляется в соответствии с теорией кристаллического поля, а именно, нижние по энергии уровни (d_{yz} и d_{xz}) остаются вырожденными, а остальные (d_{xy} , d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) располагаются согласно рис. 1d. Исходя из этого, в последующем обсуждении ограничимся рассмотрением плотности состояний комплекса (*density of states* – DOS) со значением поправки Хаббарда равным $U = 10$ эВ (представлена на рис. 3). Как свойственно металлоорганическим комплексам, полученная плотность состояний CuPc имеет достаточно сложную структуру, а поскольку особенности фталоцианинов переходных металлов определяются в основном вкладом иона металла, рассмотрим подробнее проекцию полученных молекулярных орбиталей на атомные оболочки Cu^{2+} . Из рисунка 3 видно, что высшая занятая молекулярная орбиталь CuPc характеризуется половинным заполнением (*singly occupied molecular orbital* – SOMO), а

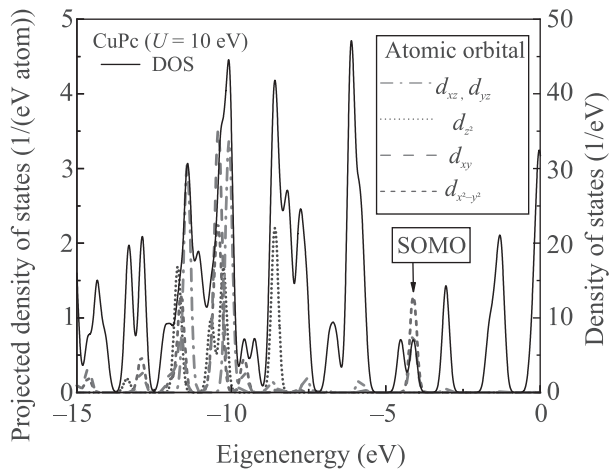


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спроецированная на $3d$ орбитали Cu и полная плотности состояний молекулы CuPc с поправкой Хаббарда $U = 10$ эВ

расположенный на ней единственный электрон имеет частичную локализацию на $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} $3d$ орбиталах Cu^{2+} . Собственная энергия высшей SOMO-орбитали дает грубую оценку энергии ионизации молекулы, равную 4 эВ, а учитывая характерную недооценку энергий в использованном при расчете методе [26], можно сделать вывод, что комплекс, размещенный на металлической подложке, на спектре дифференциальной проводимости вблизи SOMO уровня будет иметь резонанс (как, например, показано при экспериментальном исследовании молекулы, помещенной на подложку серебра [27]). Стоит также отметить, что молекулярные состояния, связанные с влиянием остальных d орбиталей иона меди, находятся заметно ниже по энергии, а именно, в интервале от -14 до -8 эВ, причем их положение однозначно определяется величиной параметра U . Так, например, для параметра кулоновского отталкивания, равного 2 эВ, основной вклад d орбиталей в плотность состояний располагается в интервале от -10 до -5 эВ. Необходимо отметить, что несмотря на явную зависимость положения $3d$ орбиталей иона меди от величины поправки Хаббарда вклад $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} оболочек в молекулярное состояние SOMO при изменении параметра U меняется незначительно так же, как и абсолютное положение энергии этого уровня, отличающееся не более, чем на 0.5 эВ при варьировании параметра U от 2 до 14 эВ.

Комплексообразования молекулы CuPc с атомом лития. Рассмотрим теперь влияние атомарного лития Li на полученную электронную структуру молекулы CuPc. Как было показано экспериментально, устойчивыми конфигурациями молеку-

лярных комплексов CuPc с литием являются системы, где примесный атом находится в ближайшем окружении иона меди $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{Cu}}$ (рис. 1b) и области одного из изоиндольных колец $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{ring}}$ (рис. 1c) [15]. При проведении оптимизации геометрий данных комплексов планарная конфигурация систем искажалась. Для $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{Cu}}$ положение иона меди вышло из плоскости лиганда, а ион лития приблизился к плоскости органического остова. В случае $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{ring}}$, когда атом лития располагается над плоскостью изоиндольного кольца, плоскоквадратная симметрия практически не искажается. Полная и спроецированная плотность состояний данных комплексообразований представлена на рис. 4. Как можно увидеть из графика, добавление лития к мо-

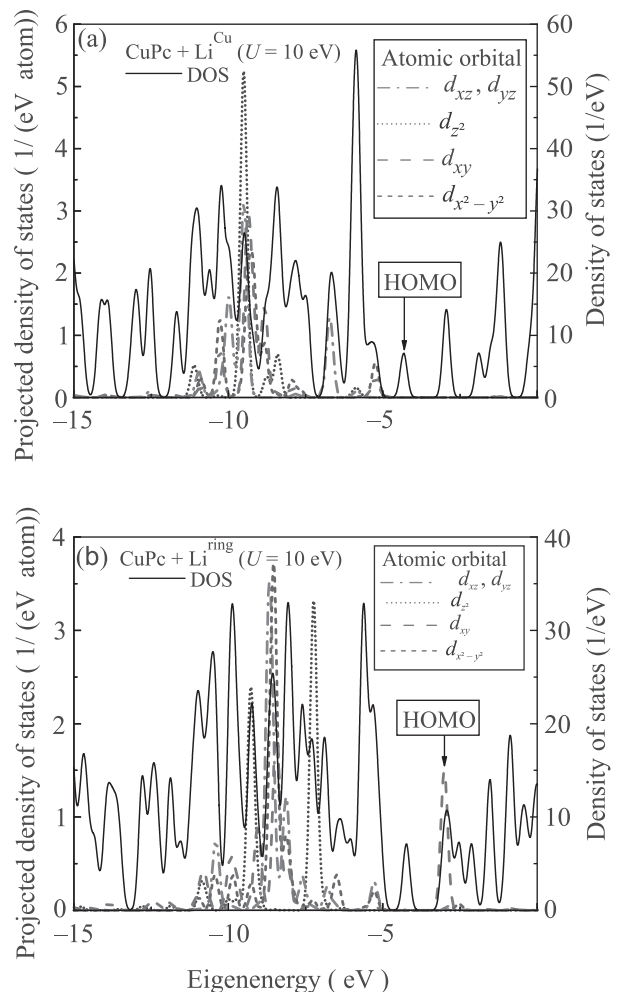


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спроецированная на $3d$ орбитали Cu и полная плотности состояний комплексообразований $\text{CuPc} + \text{Li}$, где ион лития располагается в ближайшем окружении иона Cu^{2+} (a) и одного из изоиндольных колец (b)

лекуле приводит к изменению электронной структуры комплексообразования. Тот факт, что атом лития, являясь донором электрона, приводит к полному заполнению высшего уровня в молекуле CuPc (*highest occupied molecular orbital* – НОМО), что, в свою очередь, делает ее неактивной в контексте образования резонанса Абрикосова–Сула (Abrikosov–Suhl resonance) [28, 29]. Стоит отметить, что НОМО орбиталь комплекса CuPc + Li^{Cu} не имеет перекрытия с 3d орбиталями меди, в то время как НОМО орбиталь CuPc + Li^{ring} имеет значительный вклад от d_{xy} оболочки иона меди, что позволяет заключить, что при изменении положения атома лития в комплексообразовании можно селективно воздействовать на орбитали металла и органического лиганда.

Туннельная микроскопия. Изоконтурные постоянные значения псевдозарядовой плотности высшей занятой орбитали молекулы CuPc и ее комплексообразований с литием представлены на вставках рис. 5. Данные уровни вносят определяющий вклад при получении топографического изображения методом сканирующей туннельной микроскопии (*scanning tunneling microscopy* – STM) [30]. Величина туннельного тока в системе зонд–молекула–подложка может быть теоретически оценена в рамках подхода Терсоффа–Хаманна (Tersoff–Hamann method) [31]:

$$I(\mathbf{R}) \propto \sum_{\substack{\varepsilon_n < E_F \\ \varepsilon_n > E_F - eV_{\text{bias}}}} |\psi(\mathbf{R}, \varepsilon_n)|^2, \quad (2)$$

где I – туннельный ток, \mathbf{R} – локальное положение зонда микроскопа, $\psi(\mathbf{R}, \varepsilon_n)$ и ε_n – одночастичные волновая функция и энергия, V_{bias} – напряжение смещения между зондом и подложкой, E_F – энергия Ферми материала подложки.

Данная оценка величины туннельного тока была использована при исследовании поверхностей других структурных комплексов с включенными атомами, что позволило объяснить влияние дополнительного атома на систему и находится в соответствии с экспериментально полученными STM профилями исследованных комплексообразований [16, 30].

На рисунке 5 представлены модельные профили STM изображения комплексов, полученные для характерного отрицательного смещающего напряжения, равного $V_{\text{bias}} = -2$ В относительно энергии высшей занятой орбитали молекулы, при высоте сканирования 0.3 нм над уровнем остова молекулы. Полученные результаты величины силы тока через систему качественно совпадают с пространственной конфигурацией молекулярных орбиталей эксперимен-

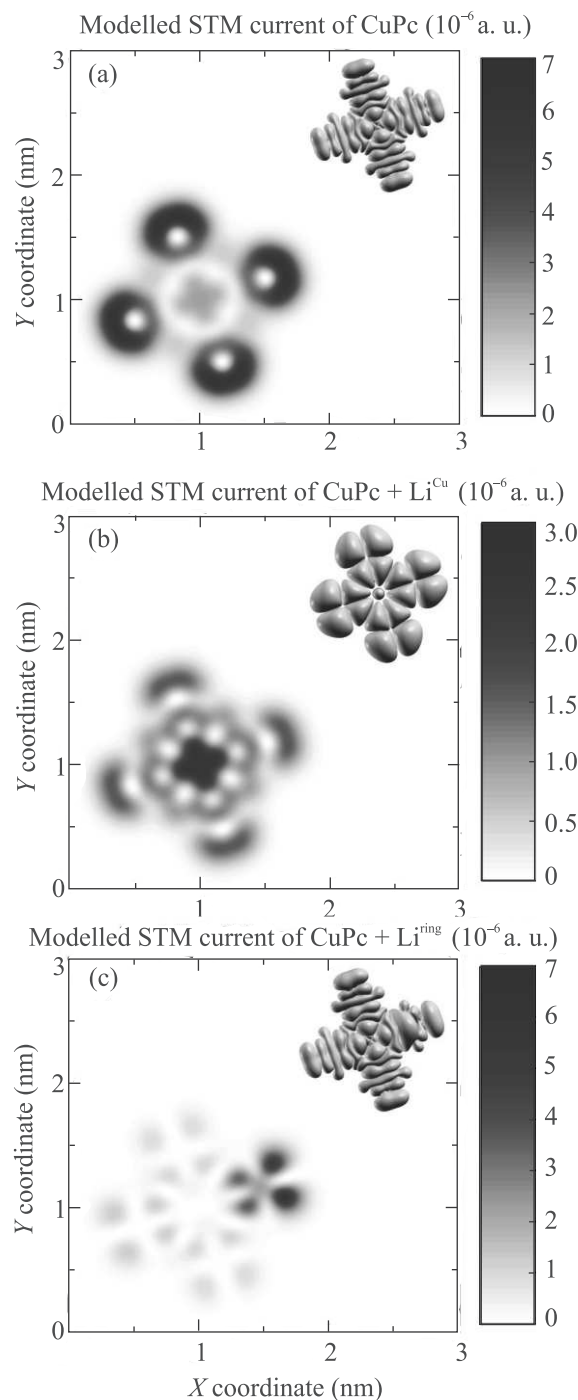


Рис. 5. (Цветной онлайн) Величина туннельного тока (а) для молекулы CuPc; (б) – для комплексообразования с литием в окружении иона меди CuPc + Li^{Cu}; (с) – для комплексообразования с литием в окружении изоиндольного кольца CuPc + Li^{ring}. Расчеты проведены с величиной поправки Хаббарда $U = 10$ эВ. Комплексообразования лежат в координатной плоскости XY. На вставках – пространственные профили высших молекулярных орбиталей соответствующих комплексов

тально исследованных комплексообразований для отрицательного напряжения [15]. В отличие от изображения комплексообразования $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{ring}}$, STM профиль $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{Cu}}$ может определяться не только высшим занятым уровнем, но и орбиталью, лежащей ниже по энергии. Количественное расхождение модельных расчетов объясняется отличием между теоретически рассчитанным и действительными энергиями уровней комплексов, а также неоднозначностью выбора уровня смещения [32, 33].

Заключение. В данной работе была рассчитана электронная структура фталоцианина меди CuPc и его энергетически устойчивых комплексов $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{Cu}}$ и $\text{CuPc} + \text{Li}^{\text{ring}}$ в рамках теории функционала плотности с учетом поправки Хаббарда. Было продемонстрировано, что при добавлении атома лития электронная структура системы меняется, вследствие появления дополнительного электрона атома лития, а зарядовая плотность перераспределяется в зависимости от конфигурации комплексообразования. Также, теоретически была предсказана величина туннельного тока данных комплексов, которая соответствует результатам исследований методом сканирующей туннельной микроскопии для рассмотренных систем.

И. И. Врубель благодарит за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект # 20-52-S52001). А. А. Первишко благодарит за поддержку Российский научный фонд (проект # 18-72-00058).

1. A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, and R. Wiesendanger, *Science* **332**, 1062 (2011).
2. Th. B. Singh and N. S. Sariciftci, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 199 (2006).
3. O. A. Melville, B. H. Lessard, and T. P. Bender, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 13105 (2015).
4. O. A. Melville, T. M. Grant, and B. H. Lessard, *J. Mater. Chem. C* **6**, 5482 (2018).
5. N. T. Boileau, R. Cranston, B. Mirka, O. A. Melville, and B. H. Lessard, *RSC Adv.* **9**, 21478 (2019).
6. L. S. Hung and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3209 (1999).
7. A. P. Yuen, S. M. Jovanovic, A.-M. Hor, R. A. Klenkler, G. A. Devenyi, R. O. Loutfy, and J. S. Preston, *Sol. Energy* **86**, 1683 (2012).
8. G. Williams, S. Suttty, R. Klenkler, and H. Aziz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **124**, 217 (2014).
9. X. Ren, P. K. L. Chan, J. Lu, B. Huang, and D. C. W. Leung, *Adv. Mater.* **25**, 1291 (2013).
10. K. J. Franke, G. Schulze, and J. I. Pascual, *Science* **332**, 940 (2011).
11. I. Fernandez-Torrente, K. J. Franke, and J. I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 217203 (2008).
12. I. Oreshkin, V. I. Panov, S. I. Vasil'ev, N. I. Koroteev, and S. A. Magnitskii, *JETP Lett.* **68**, 521 (1998).
13. M. F. Craciun, S. Rogge, and A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12210 (2005).
14. M. F. Craciun, S. Rogge, M.-J. L. den Boer, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, and A. F. Morpurgo, *Adv. Mater.* **18**, 320 (2006).
15. C. Krull, *Electronic Structure of Metal Phthalocyanines on Ag(100)*, Springer, Cham, Switzerland (2014), p. 146.
16. S. V. Savinov, A. I. Oreshkin, and S. I. Oreshkin, *JETP Lett.* **96**, 31 (2012).
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
18. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
19. R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, N.Y., USA (1994), p. 352.
20. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
21. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
22. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
23. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
24. R. Janes and E. A. Moore, *Metal-Ligand Bonding*, RSC, Cambridge, UK (2004), p. 104.
25. D. W. Oxtoby, H. P. Gillis, and L. J. Butler, *Principles of Modern Chemistry*, Cengage Learning, Boston, USA (2015), p. 1264.
26. G. Zhang and C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1554 (2007).
27. C. Krull, R. Robles, A. Mugarza, and P. Gambardella, *Nat. Mater.* **12**, 337 (2013).
28. A. A. Abrikosov, *Physics Physique Fizika* **2**, 5 (1965).
29. H. Suhl, *Phys. Rev.* **138**, A515 (1965).
30. R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, P. Murugan, V. Kumar, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, Y. Kawazoe, and T. Sakurai, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 307 (2009).
31. J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
32. S. V. Savinov, A. I. Oreshkin, S. I. Oreshkin, and C. van Haesendonck, *JETP* **120**, 1064 (2015).
33. A. I. Oreshkin, V. N. Mantsevich, N. S. Maslova, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, S. V. Savinov, and P. I. Arseev, *JETP Lett.* **85**, 40 (2007).