

能量与空间分辨的单分子显微术* ——透过碳笼“看”富勒烯包合物内的金属原子

王炜华¹ 王克东¹ 杨尚峰² 王兵¹ 杨世和² 杨金龙¹ 侯建国^{1,†} 朱清时¹

(1 中国科学技术大学结构分析重点实验室和选键化学重点实验室 合肥 230026)

(2 香港科技大学化学系 香港九龙清水湾)

摘要 文章作者用探测扫描隧道电流微分谱的方法,对金属富勒烯包合物分子进行了研究,得到了 Dy@C₈₂ 同分异构体 I 的金属-碳笼杂化态在实空间的能量分布图,通过将实验与理论模拟的结果进行比较,推断出 Dy 原子在碳笼中的位置以及金属富勒烯包合物分子在衬底表面的吸附取向. 这项技术为单分子纳米器件的表征和诊断提供了新的途径.

关键词 扫描隧道显微镜,扫描隧道谱,富勒烯,单分子电子学

Detection of the metal atom inside a fullerene cage by scanning tunneling microscopy

WANG Wei-Hua¹ WANG Ke-Dong¹ YANG Shang-Feng² WANG Bing¹
YANG Shi-He² YANG Jin-Long¹ HOU Jian-Guo^{1,†} ZHU Qing-Shi¹

(1 Structure Research Laboratory and Laboratory of Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2 Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract Using scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy and theoretical simulations we have studied the local structural and electronic properties of individual metallofullerene molecules, and spatially mapped the energy-resolved metal-cage hybrid states of a single endohedral metallofullerene Dy@C₈₂ isomer I. The relative position of the Dy atom in the cage and the orientation of the molecule are inferred by comparing the experimental results with theoretical simulations. This combined technique provides promising applications in characterizing and diagnosing nanodevices based on a single molecule.

Key words scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, fullerene, electronics of single molecule

扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM)是目前研究表面结构和表面电子结构的常用方法,通常有两种测量方式:一是在固定的偏压下使反馈电流保持恒定,对样品表面进行扫描,从而得到具有原子分辨率的样品表面形貌图.另一种是在样品表面固定一点,断开反馈回路,保持针尖高度恒定,使偏置电压在一定范围内变化,从而对样品进行扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)的测量.由于STM形貌图反映的是从费米面到

偏压 V 局域态密度(local density of states, LDOS)的积分,而微分电导 dI/dV 大致反映了在某个能量处的局域态密度,在此基础上,扫描空间每一点得到的各点的扫描隧道电流微分谱(dI/dV 图),就反映了局域态密度在实空间的能量分布.近年来,由于在结

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G2001CB3095)、国家自然科学基金(批准号:10074059,50121202)资助项目

2003-12-02 收到初稿,2004-02-06 修回

† 通讯联系人, E-mail: jghou@ustc.edu.cn

构和电子学上的奇特性质,以及在电子学、光学、生物医学上良好的应用前景,金属富勒烯包合物(metallofullerene)成为科学研究的焦点之一^[1]. 此前,人们运用了X射线粉末衍射、紫外-可见光吸收光谱及扩展X射线吸收精细结构等技术来研究金属富勒烯包合物,从这些研究中得到了金属富勒烯包合物的晶体结构、晶格常数、金属原子到最近邻C原子的距离以及带隙宽度等信息^[2,3]. 目前人们非常感兴趣的是金属原子在富勒烯分子中的位置以及金属和碳笼的相互作用,但是上述的研究手段对此无能为力. 于是,如何表现单个金属富勒烯包合物分子的同域化性质就成为一项非常有必要而又十分具有挑战性的工作. 本文展示了我们最新的研究进展,用探测扫描隧道电流微分谱的方法,我们得到了Dy@C₈₂(在C₈₂碳笼中包裹有一个Dy原子)同分异构体I的金属-碳笼杂化态在实空间的能量分布图^[4]. 与金属富勒烯包合物分子的其他态不同,这些杂化态可以提供有关金属原子在碳笼中的位置及金属-碳笼相互作用的独特信息. 通过将实验与理论模拟的结果进行比较,我们可以推断出Dy原子在碳笼中的位置,以及金属富勒烯包合物分子在衬底上的吸附取向.

通过在干燥箱中蒸发溶剂,我们将得到的Dy@C₈₂固体粉末置于Mo坩埚中作为蒸发源. 实验在超高真空扫描隧道显微镜的真空腔中进行,温度为5K,本底压强为 3×10^{-11} Torr(1Torr = 1.333×10^2 Pa),STM和STS测量使用的是经过特殊清洁处理的W针尖. 我们先在Si(111)表面蒸一层Ag原子,使之形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag表面,然后在Ag表面沉积亚单层的Dy@C₈₂分子. 从实验得到的STM形貌图中,我们发现在同一偏压下吸附于Ag表面的Dy@C₈₂分子有多种不同的表面条纹分布,这说明Dy@C₈₂分子在Ag表面有多种吸附取向. 从实验得到的dI/dV图中我们发现,尽管Dy@C₈₂分子在Ag表面有多种吸附取向,但每一个碳笼之内都有一个偏离中心的亮斑,这一亮斑与金属-碳笼杂化态有关. 金属-碳笼杂化态的存在,表明碳笼与金属原子间存在一种既包含轨道杂化,又包含电荷迁移的复杂相互作用.

为了系统地描述单个Dy@C₈₂分子的结构和电子学特性,我们选出一个Dy@C₈₂分子,在不同偏压下绘制其STM及dI/dV图像,如图1所示. STM图像中分子表面条纹分布与偏压密切相关. 在负偏压下,分子表面出现数条明亮而略微弯曲的条纹,见图

1(a). 这种条纹分布在其他富勒烯分子(如吸附于不同衬底表面的C₆₀,C₇₀分子)的STM图像中也曾被观察到,它源于富勒烯分子与衬底的相互作用. 在正偏压下,分子表面出现一些五元环和六元环,见图1(b)和1(c). 这种条纹分布被认为与富勒烯分子的碳笼结构密切相关. 由于Dy@C₈₂分子的对称性比较低,它有多种不等价的碳原子,从而具有多个不等价的五元环和六元环,仅从STM图像我们不能判断这些五元环或六元环在Dy@C₈₂分子的哪个位置. 为了确定Dy@C₈₂分子的吸附取向,我们还需要了解更多的信息. 在大多数偏压下,我们测得的Dy@C₈₂分子的dI/dV图不是表现为全黑的空洞,就是表现为明亮的网状结构,见图1(d);只有在某些特定的偏压(2.0和2.1V)下,我们才能看到局域化的亮环或亮点,见图1(e)和1(f). 这些dI/dV图像揭示了在普通STM图像中所看不到的电子结构的细节^[5].

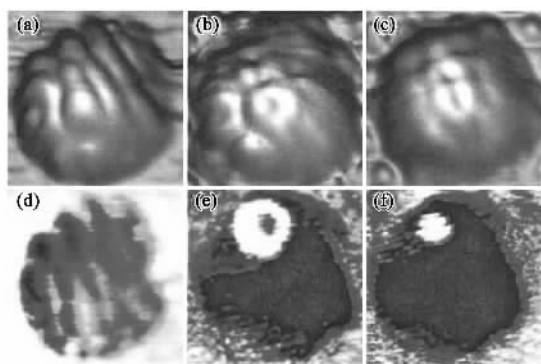


图1 (a)~(c)为Dy@C₈₂分子在偏压分别为-1.3,1.4,1.8V时的STM图像,(d)~(f)为同一Dy@C₈₂分子在偏压分别为-1.3,2.0,2.1V时的dI/dV图像

为了更好地理解以上实验结果,我们利用Dmol³软件包^[6],运用局域态密度近似(local density approximation, LDA)的密度泛函理论对孤立的Dy@C₈₂分子的局域态密度进行了理论计算. 我们在具有C_{2v}对称性的C₈₂分子内置一Dy原子,以此构成Dy@C₈₂分子. 在理论计算的最优构型下,Dy原子位于C₈₂分子的C₂轴上,正对着一个六元碳环,Dy原子到六个最近的C原子的距离都是2.46Å,与实验值2.48Å相符^[2]. 我们计算出的最高占据态分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间的能隙为0.23eV,与实验估计值0.2eV相符^[3].

轨道分布分析表明,Dy@C₈₂分子的分子轨道可

分为三类: I 类取决于碳笼, II 类取决于金属, III 类为金属-碳笼杂化轨道. 在价带区, 只有 I 类和 II 类轨道存在, 这支持了先前的实验结果——内包裹的稀土金属原子与富勒烯分子的相互作用呈现离子性^[2,3]. 在导带区, HOMO 以上 2 eV 附近有两个金属-碳笼杂化轨道, 它们是由 Dy 原子的 6s 轨道和某些特定 C 原子的 2p 和 2s 轨道杂化而成的. 这种杂化作用使得局域态密度在碳笼中的分布非常局域化.

由于第 I 类轨道与被包裹的金属原子无关, 所以从这类轨道的局域态密度分布中不能得到有关金属原子在碳笼中位置的信息. 第 II 类轨道虽然属于金属原子, 但它们局域于富勒烯分子的碳笼内部, 用 STS 探测不到它们的局域态密度. 于是, 得到金属-碳笼杂化轨道分布图就成为探测碳笼中金属原子的关键所在. 我们从理论计算出的位于 2.05 eV 的杂化轨道的局域态密度分布得知, 与 Dy 原子最近的六元环中有两个 C 原子的局域态密度要比其他 C 原子大得多, 它们在 dI/dV 图上将表现为两个或一个亮点(由于分子取向的原因, 可能只能找到一个亮点). 这就解释了我们曾看到的现象: 偏压在 2V 附近的 dI/dV 图上, 不同吸附取向的 Dy@C₈₂ 分子中各有一个偏离中心的亮斑. dI/dV 图为我们提供了有关金属-碳笼杂化态在实空间的分布信息, 通过将理论模拟的杂化轨道态密度分布图及 STM 图像分别与实验得到的 dI/dV 图像及 STM 图像进行比较, 我们就可以确定金属原子在碳笼中的位置以及金属富勒烯包合物分子的吸附取向. 图 2 是理论模拟的 STM 图像和 dI/dV 图像, 其中设 Dy@C₈₂ 分子相对于标准构型(取 z 轴沿 C₂ 轴方向, y 轴沿 C₈₂ 分子的最短轴)有一转动($\alpha = 168.9^\circ$, $\beta = 96.0^\circ$, $\gamma = 207.0^\circ$). 该理论模拟结果与实验结果[见图 1 (b)(c)(e)(f)]相吻合. 由此, 我们推断 Dy@C₈₂ 同分异构体 I 中 Dy 原子位于 C₈₂ 分子的 C₂ 轴上, 正对着一个六元碳环, Dy 原子到六个最近的 C 原子的距离约 2.46 Å; 图 2 所示的 Dy@C₈₂ 分子相对标准构型的取向为 $\alpha = 168.9^\circ$, $\beta = 96.0^\circ$, $\gamma = 207.0^\circ$.

在实验得到的所有 dI/dV 图中, 金属原子总是位于碳笼的一边, 这说明 Dy@C₈₂ 分子在吸附到衬底时会倾向于取得某些特定的取向. 对此, 可作如下解释: Dy@C₈₂ 分子并不是标准的球体, 而是在 b 轴上有一个 Dy 原子的三轴椭球体, 其三轴分别为 $a = 7.96 \text{ \AA}$, $b = 8.07 \text{ \AA}$, $c = 7.45 \text{ \AA}$. 由于 c 轴比 a 轴和 b

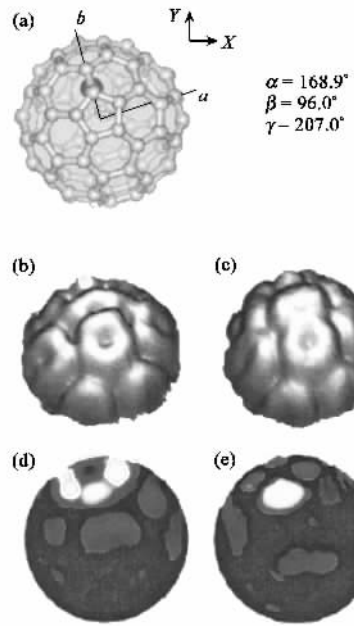


图 2 理论模拟的 Dy@C₈₂ 分子的 STM 图像和 dI/dV 图 (a) Dy@C₈₂ 分子在 Ag 表面的取向示意图, 三个欧拉角相对于 Dy@C₈₂ 分子的标准构型 (b)(c) 理论模拟的偏压分别为 +1.4V 和 +1.8V 时的 STM 图像 (d)(e) 理论模拟的能量分别为 1.95eV 和 2.05eV 的 dI/dV 图

轴短, 该椭球体在吸附于衬底时倾向于使 a 轴和 b 轴大致平行于衬底表面. 在这样的吸附取向下, 只能观察到由最靠近 Dy 原子的 C 原子所形成的两个亮点之一. 理论计算表明, 金属-碳笼杂化态广泛存在于金属富勒烯包合物分子中. 我们对金属-碳笼杂化态的实验观察, 支持了轨道杂化与电荷迁移共同构成碳笼与金属原子的相互作用的论述. 对单个金属富勒烯包合物分子的金属-碳笼杂化态进行能量分辨的测量, 不仅能得到有关金属和碳笼相互作用的信息, 还能了解金属富勒烯包合物分子的几何构型与吸附取向, 这项技术为单分子纳米器件的表征提供了新的途径.

参 考 文 献

- [1] Shinohara H. Rep. Prog. Phys., 2000, 63 843
- [2] Iida S *et al.* Chem. Phys. Lett., 2001, 338 21
- [3] Kubozono Y *et al.* Phys. Rev. B, 2003, 67 115410
- [4] Wang K D, Zhao J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91 185504
- [5] Lu X, Grobis M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 90 096802
- [6] Delley B. J. Chem. Phys., 1990 92 508