

# 扫描隧道显微术中的微分谱学及其应用\*

王炜华 王兵<sup>†</sup> 侯建国

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹) 合肥 230026)

**摘要** 文章介绍了扫描隧道显微术中微分谱学的原理及其在实验中的诸多应用. 微分谱( $dI/dV$ 谱)和 $dI/dV$ 成像可用于研究电子局域态密度在能量和空间的分布,即微分谱固定空间一点,反映电子态密度以能量为变量的分布,而 $dI/dV$ 图像则反映某给定能量的电子局域态密度以空间为变量的分布. 二次微分谱( $d^2I/dV^2$ 谱)和二次微分成像可以用来反映分子的非弹性隧穿过程,从而研究分子的振动态.

**关键词** 扫描隧道显微术,微分谱学,表面及纳米结构的电子态,电子非弹性隧穿,分子振动模

## Differential spectroscopy and its application of scanning tunneling microscopy

WANG Wei-Hua WANG Bing<sup>†</sup> HOU Jian-Guo

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** This review gives an introduction to the principle and applications of the differential spectroscopy technique in scanning tunnelling microscopy. The differential ( $dI/dV$ ) spectroscopy and  $dI/dV$  mapping are used to reveal the distributions of electronic local density of states (LDOS) in energy and space, respectively. The differential spectroscopy reveals the distribution of LDOS at different energy levels of a certain position, while the  $dI/dV$  mapping reveals the spatial distribution of LDOS at a certain energy window. The quadratic differential ( $d^2I/dV^2$ ) spectroscopy and  $d^2I/dV^2$  mapping are used to study the inelastic electron tunneling, so that molecular vibrational modes can be studied.

**Keywords** scanning tunneling microscopy, differential spectroscopy, density of states of surfaces and nanostructures, inelastic electron tunneling, molecular vibrational modes

1981年,IBM公司Zurich实验室的Binnig和Rohrer等人利用工作于液氮温度超导体的磁悬浮隔振技术,观察到金属-空气隙-金属结构中的电子隧穿现象,并在此基础上发明了扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope,简称STM)<sup>[1,2]</sup>. 1983年,Binnig等人用STM得到了第一张Si(111)-(7×7)重构表面的实空间图像,首次展示了STM的原子级分辨率,并由此解决了这个典型的复杂重构表面原子排列结构的难题<sup>[3,4]</sup>. 这种新的显微镜可以给出实空间的信息,它的横向分辨率达到1Å,纵向分辨率达到0.1Å. STM发明二十多年来,研究对象从金属和半导体的表面,扩展到纳米颗粒、团簇分子、小分子,甚至DNA和RNA等生物大分子. 扫

描隧道显微镜的测量技术,从扫描隧道谱的测量和表面拓扑结构及电子结构的成像,发展出微分电导谱( $dI/dV$ 或称微分谱)<sup>[5-7]</sup>和 $dI/dV$ 成像技术( $dI/dV$ 图像)<sup>[8]</sup>,以及二次微分谱( $d^2I/dV^2-V$ 谱)和二次微分成像( $d^2I/dV^2$ 图像)<sup>[9,10]</sup>.  $dI/dV$ 谱, $dI/dV$ 成像, $d^2I/dV^2$ 谱和 $d^2I/dV^2$ 成像,可以概括称为扫描隧道显微术中的微分谱学技术.

本文将从介绍STM的工作模式出发,介绍 $dI/dV$ 谱, $dI/dV$ 图像, $d^2I/dV^2$ 谱, $d^2I/dV^2$ 图像背后的物理意义,然后结合实际的实验工作予以说明.

\* 国家自然科学基金(50121202,10374083)资助项目

2005-06-23收到初稿,2005-08-15修回

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: bwang@ustc.edu.cn

## 1 扫描隧道显微镜 (STM) 和隧道电流谱

STM 的针尖装在三维压电陶瓷管上,通过改变加在压电陶瓷管上的电压,可以控制针尖在  $x, y, z$  方向的运动. STM 的测量功能可分为表面成像和隧道电流谱采集两大类. 成像是针尖在  $x-y$  平面内逐点扫描,得到某一信号在样品表面的强度分布,从而反映扫描区域的拓扑结构,电子结构或者其他方面的信息. 常见的 STM 成像模式,有恒流模式和恒高模式. 恒流模式是在样品和针尖之间加固定偏压,将隧穿电流放大后反馈到电子控制单元,与电流设定值比较,以驱动  $z$  压电元件改变针尖高度,从而使隧穿电流与电流设定值保持一致. 在  $x, y$  压电元件上加扫描电压驱动针尖在  $x-y$  平面内逐点扫描,记录针尖高度的变化,并按高度成像(高度值在  $x-y$  平面内的分布),就得到了 STM 在恒流模式下的表面形貌像. 恒高模式同样保持样品和针尖之间的偏压恒定,同时保持  $z$  压电元件上的驱动电压恒定,这样针尖只能在  $x-y$  平面内运动. 记录针尖在  $x-y$  平面内各点的隧穿电流值,按隧穿电流值成像(隧穿电流在  $x-y$  平面内的分布),就得到了 STM 在针尖恒高模式下的图像.

隧道电流谱采集是将针尖悬在样品表面一点,关闭 STM 的反馈回路,从而得到样品某一方面的谱学信息. 扫描隧道电流谱 ( $I-V$  谱)是 STM 最常用的采谱模式. 将针尖悬停在样品表面一点,临时关闭反馈回路,这样针尖的高度被固定,改变外加偏压(一般是在  $-3V$  至  $+3V$  之间),记录不同偏压下的隧穿电流,就得到的隧穿电流随偏压的变化关系,即  $I-V$  谱. 如果采集  $I-V$  谱时在直流偏压上叠加一个高频小振幅的正弦调制信号,将隧穿电流反馈到锁相放大器,用锁相放大器测量到的调制频率的一次和二次谐波就分别对应于  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  信号<sup>[9]</sup>,  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  随偏压的变化关系分别为微分电导谱 ( $dI/dV-V$  谱)和二次微分谱 ( $d^2I/dV^2-V$  谱).

除了以上的  $I-V$  相关的采谱方式,STM 还可以进行  $I-t$  谱和  $I-Z$  谱测量.  $I-t$  谱是在保持针尖高度和偏压不变的条件下,隧穿电流随时间的变化关系.  $I-t$  谱可以用来研究表面化学反应和表面扩散运动<sup>[11]</sup>.  $I-Z$  谱是在保持偏压不变、关闭反馈的条件下,用计算机改变控制针尖高度的电压,得到的隧穿电流随针尖高度的变化关系.  $I-Z$  谱提供了样品

表面和针尖之间局域势垒高度的信息,可以用来测量表面功函数<sup>[12]</sup>.

## 2 扫描隧道显微术中微分谱学的原理

STM 还可以对  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  信号成像. 在恒流成像模式下,于每一个像素点都关闭反馈,改变外加偏压,并在直流偏压上加一个正弦调制信号,将隧穿电流反馈到锁相放大器,用锁相放大器测量调制频率的一次和二次谐波,就得到  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  信号. 将某个偏压下的  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  信号的强弱在  $x-y$  平面的分布用灰度图表示出来,就分别得到了  $dI/dV$  图像和  $d^2I/dV^2$  图像. 这种方法的优点是可以在一次扫描测量中同时获得不同偏压(即不同能量)下的  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  图像,但这种方法耗时较长,通常测量一套完整谱图的时间需要数天. 为了缩短时间,通常减少  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  测量点数,以牺牲其空间精度为代价.

还有一种方法可以获取  $dI/dV$  图像. 在直流偏压  $V$  上附加一个正弦调制信号(如  $1-5mV$ ,  $1000Hz$ ),通过锁相放大器取该信号的一次谐波,即可在能量为  $eV$  处  $1-5mV$  的微小能量窗口内进行  $dI/dV$  成像. 这一方法并不需要关闭反馈回路,因而与通常形貌图像采集同时完成,  $dI/dV$  和  $d^2I/dV^2$  图像的空间精度也与形貌图保持一致. 只要改变设定直流偏压,就可以获取其他的感兴趣的能量的  $dI/dV$  或  $d^2I/dV^2$  图像. 因此,采样速度和精度也得到了提高.

隧穿电流  $I$ ,  $dI/dV$  及  $d^2I/dV^2$  的物理意义如下:根据微扰理论<sup>[13,14]</sup>,隧穿电流可表达为

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + E) \rho_t(E_F + E) |M|^2 dE, \quad (1)$$

其中  $\rho_s(E)$  和  $\rho_t(E)$  分别为样品和针尖的局域态密度(local density of states, 简称 LDOS),  $|M|$  为从针尖到样品的隧穿矩阵元,它的平方决定隧穿概率. 进一步假设隧穿矩阵元  $|M|$  在感兴趣范围内无明显变化,则

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + E) \rho_t(E_F + E) dE. \quad (2)$$

上式表明隧道电流由两个子体系态密度的卷积决定,即针尖和样品电子结构对隧穿电流的贡献是对等的. 这一公式现在被广泛应用于隧穿电流的实验解释.

通常认为针尖的局域态密度在实验过程中不发生变化,可以将针尖的局域态密度从积分号中取出,得到:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) dE. \quad (3)$$

从(3)式可以看出,微分电导直接正比于样品表面的电子局域态密度:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(r_0, E), \quad (4)$$

其中  $\rho_s(r_0, E)$  表示态密度在样品表面的空间分布,省略位矢后和(3)式一致.

STM 隧穿电流的  $dI/dV$  与样品表面的局域态密度成正比,对吸附于金属、半导体表面的原子、分子或量子点也是适用的.在样品表面一点,改变偏压测得的  $dI/dV$  谱,就反映了样品表面这一点的电子局域态密度在所加偏压范围内的分布,即电子局域态密度在能量上的分布,因此可以通过 STM 测量  $dI/dV$  谱来研究表面吸附原子、分子或量子点的电子结构.

在固定的偏压  $V$  下,将  $dI/dV$  信号的强度在扫描区域用灰度表示出来,得到的  $dI/dV$  图像则近似地反映了能量为  $eV$  处的电子局域态密度在空间的分布.由于不同的能量对应于不同的轨道,在不同偏压下得到的  $dI/dV$  图像就反映了不同轨道在空间的分布.

电子态密度分布包括两方面的信息,即电子在空间的分布和在能量上的分布.  $dI/dV$  谱和  $dI/dV$  图像分别反映了这两方面的信息.  $dI/dV$  谱固定空间一点,得到电子态密度以能量为变量的分布;而  $dI/dV$  图像则是给定能量下电子态密度以空间为变量的分布.

二次微分谱则被用来研究能隙比电子分立能级间距更小的分子振动态.当伴随有分子振动时,电子隧穿过程是一个非弹性隧穿过程.利用电子隧穿来研究分子振动态的方法称为非弹性(散射)电子隧穿谱(inelastic electron tunneling spectroscopy,简称 IETS).传统的非弹性电子隧穿谱是在固体单隧道结系统中获得的<sup>[15]</sup>,与其他表面振动态的探测技术相比,非弹性电子隧穿谱具有灵敏度高,所需分子数少的优点,但固体单隧道结的方法只能测量分子单层膜的非弹性隧穿谱,无法实现对单分子和单个化学键的选择性测量.而利用 STM 高达原子级的分辨能力,将分子置于针尖和衬底形成的隧道结中,则可以实现对单个分子单个化学键振动态的测量,同时

还可以研究化学键周边环境对其振动态的影响<sup>[9]</sup>,如图 1(a)(b)所示.

图 1 为用 STM 研究单分子非弹性隧穿谱的示意图.如图 1(c)所示,当样品所加偏压较小时,隧穿电子的能量不足以激发分子的振动态,从针尖到样品分子的电子隧穿为弹性电子隧穿;当样品所加偏压大于激发分子某一振动模所需要的阈值时,分子的振动模被隧穿电子激发,非弹性隧穿的通道被打开,非弹性隧穿开始发生,使总电流逐渐增大.这时隧穿电流为弹性隧穿电流与非弹性隧穿电流之和.由于非弹性隧穿电流对总隧穿电流的贡献很小,在  $I-V$  谱和  $dI/dV-V$  谱上不容易测量,通常用二次微分谱( $d^2I/dV^2-V$  谱)对振动特征进行研究.对二次微分谱中  $\hbar\omega/e$  处( $\hbar\omega$  为分子振动能量)出现的峰,总有  $V = -\hbar\omega/e$  处(为分子振动能量)出现符号相反的峰与其对应,这是 IETS 在二次微分谱中的重要特征.

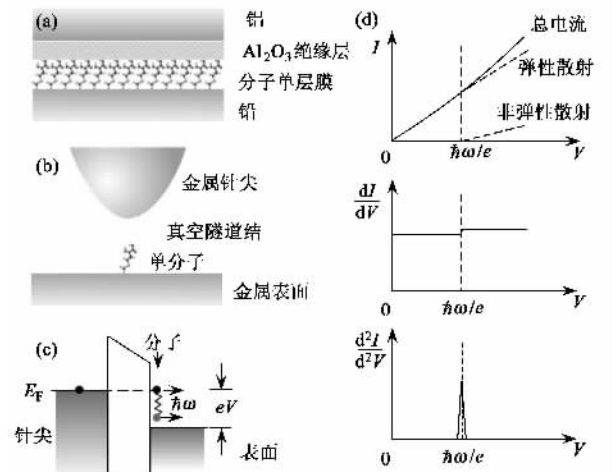


图 1 非弹性隧穿谱(IETS)测量示意图 (a)传统固体结测量分子单层膜 IETS 的结构图 (b)STM 测量单分子 IETS 的结构图 (c)STM 测量 IETS 原理图,当针尖偏压大于  $\hbar\omega/e$  时,打开非弹性散射隧穿通道 (d)IETS 谱图,由于非弹性隧穿通道的打开,在  $I-V$  曲线上  $\hbar\omega/e$  处出现折点,对应于  $dI/dV-V$  和  $d^2I/dV^2-V$  曲线上分别出现电导阶跃和电导变化特征峰

### 3 STM 微分谱和微分图像的应用

$dI/dV$  谱在扫描隧道显微术中已经有许多应用.在实验上,可以用 STM 测量  $dI/dV$  谱来研究表面吸附分子或量子点的电子结构,甚至体材料表面处准二维电子气的能级结构.

中国科学技术大学的侯建国等<sup>[5]</sup>在国际上首

次分辨出  $C_{60}$  在  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面上的吸附位置及吸附取向(图 2(b)),并测量了 78K 下  $C_{60}$  分子在  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面不同吸附位置的扫描隧道电流谱.  $C_{60}$  吸附在 Si 表面的不同位置[如图 2(b)所示的 A、B、C 位置]时,从微分谱[图 2(c)和(d)]上可以看到最高占据态和最低未占据态(HOMO-LUMO)间的能隙宽度分别是 1.4、0.8 和 1.3 eV,如图 2(c)所示,比自由的  $C_{60}$  分子的 HOMO-LUMO 能隙要小得多[图 2(d)].该实验说明,  $C_{60}$  分子吸附于  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面的不同位置时,其电子结构是不同的.这些差异来源于  $C_{60}$  分子与  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面的悬挂键有较强的作用,而不同的吸附位置  $Si(111)-(7 \times 7)$  的结构是不同的.

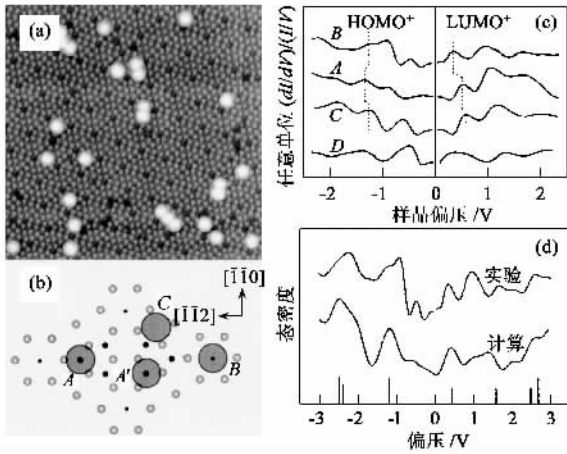


图 2 (a)  $C_{60}$  分子吸附在  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面的 STM 图像 ( $45 \times 45 nm^2$ ),  $V_{bias} = 1.2V$ ,  $I = 0.15 nA$  (b)  $C_{60}$  单分子在  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面四种吸附位置的示意图 (c) A、B、C 分别为  $C_{60}$  分子在  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面 A、B、C 三种吸附位置的  $dI/dV$  谱, D 为  $Si(111)-(7 \times 7)$  表面的平均  $dI/dV$  谱 (d)  $C_{60}$  分子在 B 吸附位置的实验测量的 STS 谱和理论计算的局域态密度,底部的竖线是自由  $C_{60}$  分子的能级图

侯建国等<sup>[6]</sup>利用 STM 对处于双隧道结中的晶态和非晶态 Pd 纳米颗粒进行了研究.将十二烷基硫酸醇包裹的晶态和非晶态的 Pd 纳米颗粒分散在 Au(111)表面,当用 STM 针尖探测 Pd 颗粒时,在针尖与 Au 衬底之间就形成了双隧道结.在两种 Pd 颗粒的扫描隧道谱上,都有明显的库伦阻塞和库伦台阶.对于晶态 Pd 颗粒的尺寸从 8 nm 减小到 2 nm 时,  $dI/dV$  谱中的精细结构越来越明显;而在非晶态的 Pd 颗粒的  $dI/dV$  谱中,直到颗粒的尺寸减小到 2 nm 仍没有观察到多峰结构,如图 3 所示.由于  $dI/dV$  谱反映了电子局域态密度在能量上的分布,随着晶态

Pd 颗粒尺寸的减小,  $dI/dV$  谱中出现的精细结构就对应于分立的能级,这些分立的能级与量子限域效应有关,而非晶态 Pd 颗粒中则未出现这种精细结构,表明经过非晶化的金属量子点可以表现出准连续的电子能级结构.这一结果表明,纳米颗粒的非晶化对量子限域效应有抑制作用,从而将量子点的准连续的电子能级结构扩展到更小的尺度,这对于研究室温条件下工作的纳米器件有着重要的意义.王兵等<sup>[16]</sup>进一步研究了 Pd 量子点精细结构的与量子点尺寸的依赖关系,指出在极小尺度下电子-电子相互作用起到了重要影响,并利于 Pd 量子点构建了具有负微分电阻的原理型器件<sup>[17]</sup>.

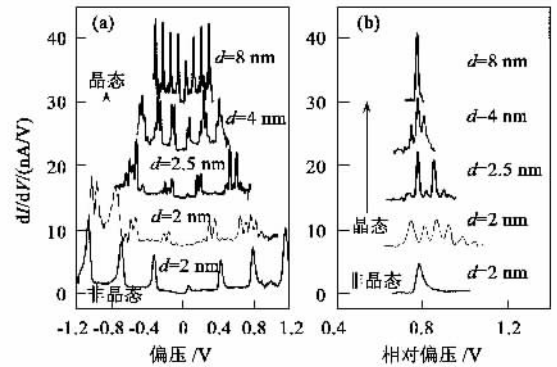


图 3 在晶态样品的  $dI/dV$  谱中,由分立能级结构引起的精细结构随 Pd 量子点尺寸从 8 nm 减小到 2 nm 而越来越明显,而非晶态样品的  $dI/dV$  谱中直到 2 nm 仍没有观察到多峰结构,图(b)给出了图(a)中正偏压下第 2 组峰的精细结构

日本东京大学的 Matsui T 等人<sup>[7]</sup>最近用自制的 STM 在超低温(50 mK)和强磁场条件下对集结石墨(kish graphite)和高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)进行了测量,在这两种样品的  $dI/dV$  谱上发现了一系列与准二维电子和空穴的 Landau 能级对应的峰形结构,如图 4 所示.通过与 LDOS 的计算结果进行比较,发现集结石墨表现出体材料的特征,而 HOPG 更像具有有限厚度的石墨层(40 层).这一实验定性地解释了两种石墨在输运性质测量中表现出的差异,并且进一步对 HOPG 可以发生量子霍尔效应的推测提供了支持.

通常的 STM 图像反映的是电子局域态密度从 Fermi 面到所加偏压的积分效果,而不能反映特定能量下电子态密度在空间的分布,  $dI/dV$  成像技术则弥补了这一不足.侯建国等<sup>[8]</sup>利用  $dI/dV$  能量层析成像技术对单个  $Dy@C_{82}$  分子进行了研究.  $Dy@C_{82}$  是一种富勒烯金属包合物,其结构为  $C_{82}$  分子的

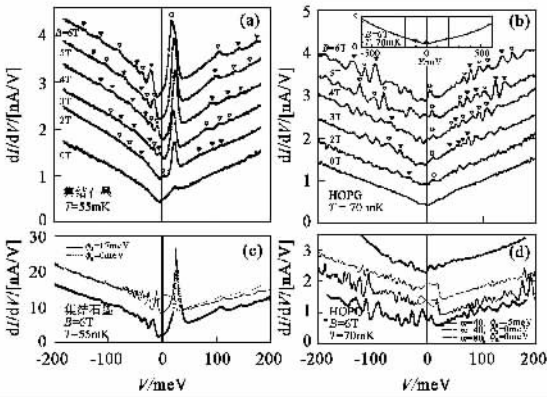


图4 (a)和(b)分别为集结石墨和 HOPG 在低温不同磁感应强度下的  $dI/dV$  谱 (c)和(d)分别为集结石墨和 HOPG  $dI/dV$  谱理论计算结果和试验结果的比较<sup>[7]</sup>

碳笼内包有一个 Dy 原子. 理论计算表明,  $Dy@C_{82}$  分子的分子轨道可分为三类: I 类取决于碳笼杂化轨道, II 类取决于金属杂化轨道, III 类为金属-碳笼杂化轨道. 只有第三类轨道包含有金属-碳笼相互作用的信息. 通过在特定的偏压下, 对金属-碳笼杂化轨道进行  $dI/dV$  成像, 就得到了金属-碳笼杂化轨道在实空间的分布. 将实验与理论计算的结果进行比较, 就可以推断出金属原子在碳笼中的位置和  $Dy@C_{82}$  分子在衬底上的吸附取向, 如图 5 所示.

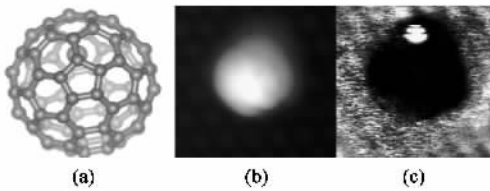


图5 (a)  $Dy@C_{82}$  分子结构; (b) 普通 STM 图像; (c)  $dI/dV$  图像

#### 4 STM 二次微分谱和二次微分像的应用

1998 年, Stipe 和 Ho 等人<sup>[9]</sup>利用高能量分辨率的扫描隧道谱学方法, 首次用 STM 实现了对吸附于  $Cu(001)$  表面单个乙炔分子 ( $C_2H_2, C_2D_2$ ) 的非弹性隧穿谱测量, 得到了单个 C-H 键伸张振动模式的能量为 358mV, 单个 C-D 键的伸张振动模式能量为 266mV (D 比 H 质量大, 振动频率小, 振动能量小). 如图 6 所示, STM 恒流图像并不能区分两种分子, C-H 键和 C-D 键的伸张振动模式分别对应于二次微分谱中 358 mV 和 266 mV 处的尖峰, 在这两个偏压下得到的  $d^2I/dV^2$  图像分别由  $C_2H_2$  和

$C_2D_2$  分子贡献. 用  $d^2I/dV^2$  成像的方法, 可以显示分子非弹性隧穿通道的空间分布, 并且利用振动能量不同区分同位素分子.

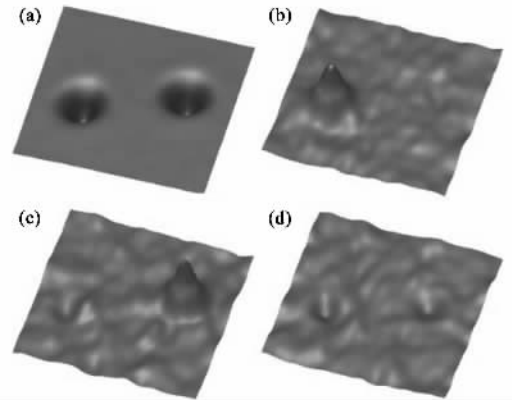


图6 (a)为  $C_2H_2$  和  $C_2D_2$  的恒流像 (b) (c) (d) 分别为同一区域在 358mV, 266mV, 311mV 下的  $d^2I/dV^2$  图像 (左边的分子为  $C_2H_2$ , 右边的分子为  $C_2D_2$ )<sup>[9]</sup>

1999 年, Stipe 和 Ho 等人进一步实现了利用 STM 的二次微分谱来分辨吸附于  $Cu(001)$  表面的  $C_2H_2, C_2D_2$  和  $C_2HD$  分子<sup>[18]</sup>. 自此开始, 吸附于不同表面的烃类基团及分子, 如  $Cu(001)$  表面吸附的乙炔基 ( $C_2H, C_2D$ )<sup>[19]</sup>, 苯分子 ( $C_6H_6, C_6D_6$ )<sup>[18]</sup>, 吡啶 ( $C_5H_5N, C_5D_5N$ )<sup>[20]</sup>, 吡咯烷 ( $C_4H_8NH, C_4D_8NH$ )<sup>[21]</sup>, N-methylpyrrolidine ( $C_4H_8NCH_3$ )<sup>[22]</sup>, 四氢噻吩 ( $C_4H_8S$ )<sup>[23]</sup>,  $Cu(II)$  etioporphyrin-<sup>[24]</sup>, 吸附于  $Ni(100)$  和  $Ni(110)$  表面的乙炔分子 ( $C_2H_2, C_2D_2, C_2HD$ )<sup>[16, 25]</sup>, 吸附于  $Ag(001)$  表面的吡咯烷 ( $C_4H_8NH$ )<sup>[23]</sup>, 以及吸附于  $Cu(001)$  和  $Cu(110)$  表面的 CO 分子 ( $^{12}C^{16}O, ^{13}C^{16}O, ^{12}C^{18}O, ^{13}C^{18}O$ )<sup>[26]</sup>, 吸附于  $Ag(110)$  表面的  $O_2$  分子 ( $^{12}O_2, ^{18}O_2$ )<sup>[27]</sup>, 甚至氢原子 (H, D) 相对于  $Cu(001)$  表面的振动<sup>[28]</sup>, 都成为 STM 非弹性隧穿谱研究的对象<sup>[10]</sup>.

分子的能量包括电子能量, 原子核的振动能及转动能. 以上所述的振动能, 为分子在电子基态的振动能. 当单个分子直接吸附在金属表面时, 由于分子与金属表面之间存在较强的相互作用, 不容易直接观测到电子向分子基态以上电子态的隧穿, 以及这些电子态与分子振动耦合产生的电子振动态. 利用超薄的绝缘膜隔绝分子与金属表面的相互作用, 可以延长分子的充电态寿命, 使观测分子充电后的电子振动态成为可能. Qiu<sup>[29]</sup>和 Liu<sup>[30]</sup>等使用低温超高真空 STM, 以  $NiAl(110)$  表面的  $Al_2O_3$  薄膜为绝缘层, 首次用 STM 成功地观测到单个分子的电子振

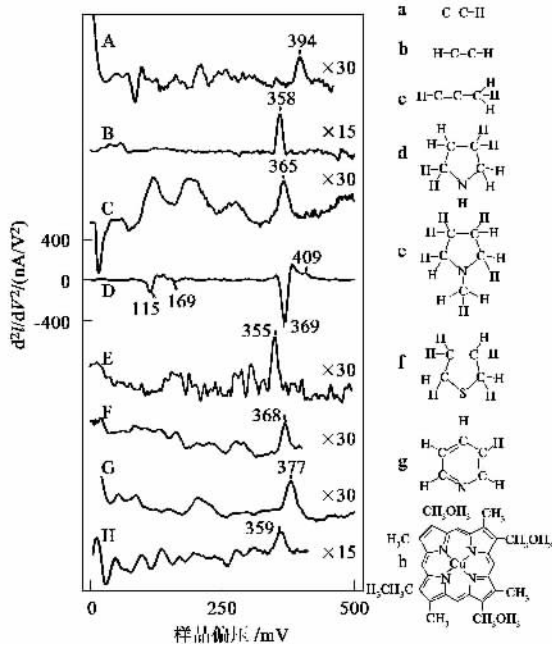


图 7 部分烃类分子的二次微分谱比较, 这些分子具有 1—4 个振动模式, 其中 C—H 键的伸张振动模式占主导地位 [10]

动态. 他们将铜酞菁 (Copper phthalocyanine, CuPc) 分子和  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  分子蒸发吸附在 NiAl (110) 表面的  $Al_2O_3$  岛上, 测量其输运性质, 发现在微分电导谱中的 LUMO 能态峰中出现等间距的台阶, 反映在二次微分谱中为等间距的峰. 这些峰对应于分子 LUMO 能态与分子振动耦合产生的电子振动态, 峰间距对应于分子的振动能级间距, 如图 8 所示.

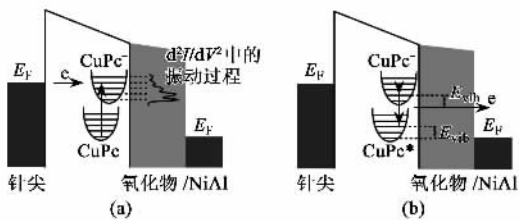


图 8 电子经过吸附在氧化物绝缘层上的 CuPc 分子的隧穿过程示意图 (a) 电子注入 CuPc 分子未占据能级的电子振动态, 形成带一个负电荷的  $CuPc^-$  (b)  $CuPc^-$  分子发生弛豫, 电子通过氧化物薄膜进入 NiAl 衬底 (其中 CuPc 表示分子的基态,  $CuPc^*$  表示分子的振动激发态. 二次微分谱中的峰位对应于  $CuPc^-$  的电子振动态能级 [29])

利用 STM 的二次微分谱对非弹性隧穿谱进行测量, 可以得到单分子化学键的信息, 并可以在此基础上通过特定的能量振动激发单个分子的特定化学键使其打开或者在表面迁移 [31], 这对于实现单分子

选键化学具有重要的意义 [10].

由以上的介绍可以看到, 利用  $dI/dV$  谱可以得到电子局域态密度在不同能量下的分布,  $dI/dV$  图像则近似地反映了电子局域态密度在实空间的分布. 用二次微分谱和  $d^2I/dV^2$  图像可以研究分子的振动态.  $dI/dV$  谱和二次微分谱虽然获取的方式不同, 但它们反映的都是样品的能级结构.  $dI/dV$  谱反映的是电子态的能级, 二次微分谱则反映了振动态的能级.  $dI/dV$  图像和  $d^2I/dV^2$  图像反映的都是在一定能量状态在空间的分布.  $dI/dV$  图像反映了电子局域态密度在空间的分布, 而  $d^2I/dV^2$  图像反映了分子非弹性隧穿通道在空间的分布. 然而我们也应该看到, 这些技术中尚存在许多有待解决的问题, 如  $dI/dV$  谱和  $dI/dV$  图像的理论模拟方法, 在二次微分谱中只能看到分子某些振动模式的能量而不能看到所有振动模式的能量, 非弹性隧穿谱中电子跃迁的选择定则等等. 即便如此, 微分谱学技术在扫描隧道显微术中仍然取得了巨大的成功. 可以预见在不远的将来, 扫描隧道显微术中的微分谱学技术将会逐步完善, 并与光谱学的探测手段相结合, 为我们认识微观世界提供有力的支持.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1982, 40 : 178
- [ 2 ] Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1982, 49 : 57
- [ 3 ] Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1982, 50 : 120
- [ 4 ] Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi M *et al.* Journal of Vacuum Science and Technology A, 1985, 3 : 1502
- [ 5 ] Wang H Q, Zeng C G, Li Q X *et al.* Surf. Sci., 1999, 442 : L1024
- [ 6 ] Hou J G, Wang B, Yang J L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 90 : 246803
- [ 7 ] Matsui T, Kambara H, Niimi Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94 : 226403
- [ 8 ] Wang K D, Zhao J, Yang S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91 : 185504
- [ 9 ] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. Science, 1998, 280 : 1732
- [ 10 ] Ho W. J. Chem. Phys., 2002, 117 : 11033
- [ 11 ] Wang K D, Zhang C, Roy M M T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94 : 036103
- [ 12 ] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 41 [ Bei C L. Scanning Tunneling Microscopy and its Application. Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992. 41 ]
- [ 13 ] Bardeen J. Phys. Rev. Lett., 1961, 6 : 57

- [ 14 ] Chen C J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford : Oxford University Press , 1993
- [ 15 ] Jaklevic R C , Lambe J. Phys. Rev. Lett. , 1966 , 17 : 1139
- [ 16 ] Wang B , Wang K D , Lu W *et al.* Phys. Rev. B , 2004 , 70 : 205411
- [ 17 ] Wang B , Wang K D , Lu W *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2003 , 82 : 3767
- [ 18 ] Stipe B C , Rezaei M A , Ho W. Phys. Rev. Lett. , 1999 , 82 : 1724
- [ 19 ] Lauhon L J , Ho W. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 84 : 1527
- [ 20 ] Lauhon L J , Ho W. J. Phys. Chem. A , 2000 , 104 : 2463
- [ 21 ] Gaudioso J , Lauhon L J , Ho W. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 85 : 1918
- [ 22 ] Gaudioso J , Ho W. Angew. Chem. Int. Ed. , 2001 , 40 : 4080
- [ 23 ] Gaudioso J , Ho W. J. Am. Chem. Soc. , 2001 , 123 : 10095
- [ 24 ] Wallis T M , Chen X , Ho W. J. Chem. Phys. , 2000 , 113 : 4837
- [ 25 ] Gaudioso J , Lee H J , Ho W. J. Am. Chem. Soc. , 1999 , 121 : 8479
- [ 26 ] Lauhon L J , Ho W. Phys. Rev. B , 1999 , 60 : R8525
- [ 27 ] Hahn J R , Lee H J , Ho W. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 85 : 1914
- [ 28 ] Lauhon L J , Ho W. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 85 : 4566
- [ 29 ] Qiu X H , Nazin G V , Ho W. Phys. Rev. Lett. , 2004 , 92 : 206102
- [ 30 ] Liu N , Pradhan N A , Ho W. J. Chem. Phys. , 2004 , 120 : 11371
- [ 31 ] Pascual J I , Lorente N , Song Z *et al.* Nature , 2003 , 423 : 525

## · 物理新闻和动态 ·

### 原子 - 分子暗态

Innsbruck 大学的物理学家通过使用光缔合实验证明了玻色 - 爱因斯坦凝聚 ( BEC ) 的一对原子是相干的. 此前, 通过调谐两个原子间的磁状态——Feshbach 共振——观察到过原子的相干结对( 将两个原子锁定在特定的量子关系中 ) 的现象. 但是这样得到的分子结合得很弱. 相反, 光缔合过程( 例如使用光将两个原子结合成一个分子 ) 可以形成结合得更牢固的分子态. 麻烦的是所用的激光不仅仅能使原子结合成分子, 也会因被吸收而使分子分解. Innsbruck 的研究者们所用的对策是生成一种分子是稳定的光不会被吸收的“暗态”. 这样的“电磁引起的透明性”以前曾在原子跃迁中观察到过, 但 Innsbruck 的科学家首先将它用于原子和分子玻色 - 爱因斯坦凝聚态间的跃迁. 在他们的实验中, 产生暗态的同一( 两种颜色的 ) 激光也是将铷原子缔合成分子的激光. 研究人员说, 原子 - 分子暗态是一种方便的工具, 可用于分析原子 - 分子系统及优化原子 BEC 态向分子 BEC 态的转化. 由于具有很多的内部自由度( 振动与转动 ) 超冷分子的 BEC 开辟了新的研究领域. 有关论文发表在 Winkler *et al.* Physical Review Letters , 5 August .

( 树华 编译自 Physics News Update Number744 #1 , September 6 2005 )

### 谈谈憎水性的水

憎水性的水听起来就有一点不可思议, 但最近美国太平洋海军实验所却正在生产和研究这种单层水分子. 单层水分子置于铂的基底上, 它是后面冰层生长时的不良模板.

实验的程序如下: 在 60 K 温度以下, 单个的水分子将安静地停留在金属基底的各个位置上, 当温度逐渐升高后, 水分子将迅速地移动并形成一些微小的二维冰岛. 当新的水分子降落在这些冰岛时, 它们会从冰岛的间隙处滑落, 从而使整个金属表面生成一层冰层. 由于水分子有四个结合键, 其中一个附着于铂表面上, 另外三个键与相邻的水分子结合, 形成了一个稳定的单层冰面. 若再继续增加水分子时, 却没有使冰层逐渐增厚成为一块三维的冰块. 除非在冰层上覆盖的水分子相当于有 40—50 层冰层厚时, 才能让憎水的分子层结合成三维的冰块.

太平洋海军研究所的 G. Kimmel 博士是第一个观察到这种效应的. 他认为这类新颖的憎水性质表明, 水分子的结合键能建成非常稳定的单层冰层. 过去由弱键导致的“经典”的憎水状态是极容易破坏的, 很难形成一层稳定的冰层. 这个研究工作对研究大气中云层的形成是很有用的, 因为云层形成中冰粒起着关键的作用.

( 云中客 摘自 Physica News Update 747 , 29 September 2005 )