

扫描隧道显微镜在单分子科学中的应用

李斌 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 合肥 230026)

摘要 单分子科学是一门新兴的交叉科学,在当前的科技发展中具有重要意义.扫描隧道显微镜是研究单分子的一种强有力而独特的工具.文章以作者所在研究组近年来在单分子表征、操控和原型器件设计等方面的研究工作进展为例,概述了扫描隧道显微镜在单分子科学中的应用.重点介绍了以下成果:在硫醇分子自组装单层膜上观测到 C_{60} 分子的本征笼状结构,并发现了一种新颖的由 C_{60} 分子取向产生的拓扑序.结合实验图像和理论模拟,确定了单个 C_{60} 分子在 $Si(111)-7\times 7$ 表面的吸附取向.通过对金属富勒烯分子 $Dy@C_{82}$ 进行空间和能量分辨成像及相关理论模拟,确定了金属原子相对碳笼的位置及分子的取向.利用扫描隧道显微镜针尖对吸附在 $Au(111)$ 表面的单个 $CoPc$ 分子操作“分子手术”,以实现其吸附态和自旋态的量子调控.发现了一种由单电子隧穿和 $C_{59}N$ 分子的特殊能级结构产生的新的整流机制.发现了一种由针尖电子态和 $CoPc$ 分子中 Co 原子轨道的空间对称性匹配产生的负微分电阻效应.

关键词 扫描隧道显微术,单分子科学,单分子表征,自旋态调控,单分子器件

Application of scanning tunneling microscope in single molecule science

LI Bin HOU Jian-Guo[†]

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

Abstract Single molecule science is a new emerging cross discipline, and is significant in current development of the sciences and technologies. Scanning tunneling microscope (STM) is a powerful and unique technique to research the single molecule. In this review, we will summarize application of STM in single molecular science, with some recent progresses on characterizing, manipulation single molecule and designing related molecular device by our group being introduced as typical examples as follows: the native cage structure of C_{60} molecule on self-assembled monolayer of alkythiol was observed, and a new topological order originating from the orientation of C_{60} molecule was found; by combining the experimental images and theoretical simulations, the orientation of C_{60} molecule on $Si(111)-7\times 7$ surface was identified; the energy-resolved metal-cage hybrid states of single $Dy@C_{82}$ molecule were mapped, and then the relative position of the metal atom inside the cage and the molecular orientation was inferred by comparing the experimental results and the theoretical simulations; by performing “molecular operation” to the $CoPc$ molecule on $Au(111)$ surface by using STM tip, the adsorption state and spin state of the $CoPc$ molecule was controlled; based on single electron tunneling effect and special energy structure of $C_{59}N$ molecule, a new mechanism of molecular rectifying was built; a negative differential resistance effect related to local orbital symmetry matching between the Co atom in single $CoPc$ molecule and STM tip was found.

Keywords scanning tunneling microscopy, single molecule science, single-molecule characterizing, spin state manipulation, single-molecule device

1 引言

近年来,单分子科学逐渐发展成为一个引人注目而前景广阔的新型交叉学科,受到了许多研究者

的关注.单分子科学的研究内容是分子、原子团簇和生物大分子本身及其吸附在表面或者处于复杂凝聚

2008-06-10 收到

[†] 通讯联系人. Email: jghou@ustc.edu.cn.

相环境时的物理、化学和机械等性质^[1]. 单分子体系的尺度最小可至纳米量级, 其能级往往是分立的, 在这种情况下出现的量子行为决定了体系的主要性质. 人们希望通过调控其量子效应以实现某些特定功能, 从而能够制备出单分子器件, 如分子开关等. 在分子电子学领域里, 这种自下而上地搭建分子器件, 并研究其性质和应用已是当前的科技热点之一.

1982 年, IBM 公司苏黎世实验室的 Binnig 和 Rohrer 等人利用量子隧穿机理研制出第一台扫描隧道显微镜 (STM)^[2]. 扫描隧道显微镜的发明使得人们首次能够实时地在原子尺度上对物体进行原位观测, 进而研究其相关的物理和化学等性质. 随着单分子科学的发展, 人们开始尝试利用以 STM 为代表的各种显微技术, 对单分子等纳米结构进行表征、操控和尝试原型分子器件设计. 二十多年来, 这个领域已经取得了许多令人瞩目的成果, 并促进了物理、化学、微观机械、分子生物学和分子电子学等相关学科的发展^[3].

STM 技术在单分子科学研究的应用中具有以下的优势和特点. STM 实验能获得具有原子级分辨率的图像, 可直接用于观测单分子体系电子态的空间分布, 观察分子的几何构型和空间取向^[4-6]. STM 谱学技术可以提供与单分子体系电子态有关的更丰富的信息, 例如通过 $I-V$ 曲线可以得到分子的输运性质^[7-11], dI/dV 技术 (dI/dV 谱和 dI/dV 成像^[6]) 可以对分子的分立能级进行扫描以研究体系的能级结构, 非弹性隧道谱可以用来研究分子的振动谱^[12] 等. 利用 STM 针尖及其施加的外场可以进行单原子和单分子的操控, 并进一步设计和构造单分子器件^[8]. 通过各种途径 (例如在针尖外加脉冲电压) 还可以调节单分子体系的磁学性质^[7]; 对单分子的表征和操控不仅可以测量单个键的强度^[13], 直接观测单分子态反应, 甚至可能实现“选键化学”^[14, 15]. 所以 STM 是目前研究单分子体系最有力而独特的技术手段.

2 研究工作进展

近几年来, 我们研究组利用低温高分辨 STM 技术, 结合第一性原理理论模拟, 在单分子物理和化学的研究中取得了一定的进展. 在单分子的高分辨表征方面有: 在 Au 表面自组装硫醇膜上 C_{60} 分子本征笼状结构和新型二维取向畴的观测; 单个 C_{60} 分子在 Si 表面吸附取向的确定; 金属富勒烯中金属原子在

碳笼中的位置及分子取向的确定. 在单分子的量子态调控方面, 我们通过选键化学实现了单分子自旋态的控制. 在单分子原型器件的设计和构建方面有: 基于单个 $C_{59}N$ 分子的整流器; 由 Ni 针尖与 CoPc 分子轨道的空间对称性匹配产生的负微分电阻效应.

2.1 单分子的高分辨表征

STM 中的隧道电流与样品表面费米面附近的局域电子态密度紧密相关. 在 STM 实验中, 通过探测针尖和样品间隧穿电流的变化, 可以得到样品表面局域电子态密度和形貌特征信息^[16]. 借助于 STM, 人们已经可以对固体表面进行原子级分辨率成像. 这种成像技术应用于单分子体系时, 则可以提供分子在衬底上的吸附位置、相对衬底的吸附取向以及样品电子态等各种有价值的信息. 我们的工作主要是围绕富勒烯分子展开, 对这种三维球形分子进行高分辨 STM 表征具有一定的挑战性.

2.1.1 C_{60} 分子的高分辨表征

自从在 1985 年 C_{60} 被发现以来, 这一类富勒烯分子吸引了很多研究者的兴趣. STM 由于其在固体微观成像领域的特点和优势, 已经被广泛应用于富勒烯分子各方面的研究, 但对于这种三维分子的高分辨成像和取向确定依然存在很多问题和困难. 我们利用低温 STM, 在国际上首次观测到了 C_{60} 分子本征的笼状结构^[4]. 为了减弱衬底对 C_{60} 分子成像的影响, 实验在 Au(111) 衬底上的具有化学惰性的硫醇分子自组装单层膜上进行, C_{60} 分子蒸发到硫醇膜上后形成二维密堆集六角点阵结构. 在室温下, 每个 C_{60} 分子的 STM 图像为一光滑的半球状, 这是由于此时分子可以自由地在各个方向上旋转; 随着温度的降低, C_{60} 分子开始失去部分转动自由度, 到 77K 时, C_{60} 分子的 STM 图像变成圆环状或不对称的哑铃形状; 由于 C_{60} 与衬底之间的相互作用较弱, 直到 5K 时 C_{60} 分子的转动自由度才被完全冻结, 此时可清楚看到分子的本征笼状结构. 负样品偏压下 C_{60} 分子二维岛的图像是由一些明暗相间的斑点组成的 (图 1(a)). 结合理论模拟, 可以发现其中亮斑对应于 C_{60} 分子的 C=C 双键, 而较弱的亮斑对应于 C—C 单键, 暗斑为五元环或六元环中心位置. 在 5K 低温下, 大多数的 C_{60} 分子点阵中分子只有一种取向, 但我们实验中也发现了由于分子取向不同导致的二维畴结构 (图 1(b)). 与一般晶体不同, C_{60} 分子点阵的畴界处没有位缺陷存在, C_{60} 分子中心在整个点阵中都保留了理想的平移对称性, 这种新型畴

界的起因机制不同于一般教科书所描述的内容. C_{60} 分子中存在从单键到双键的电荷转移, 因而两个分子之间除范德瓦尔斯作用力外, 还存在一个依赖于分子相对取向的库仑相互作用^[17]. 衬底的影响远小于分子间的相互作用, 所以我们观察到的这种取向畴结构反映了二维 C_{60} 体系的本征性质.

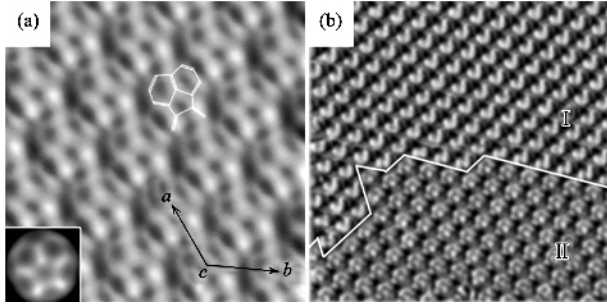


图 1 (a) 负偏压下 C_{60} 分子的 STM 图像揭示了分子内部结构特征 (b) C_{60} 二维单分子层的畴结构, 其特殊畴界可以被清楚分辨

2.1.2 C_{60} 分子在 Si 表面的吸附取向

由于 C_{60} 分子的特殊笼状结构, 它在原子尺度上具有显著的三维特征, 从而在衬底上可能有多种不同的吸附取向. 我们研究了 C_{60} 分子在 $Si(111)-7 \times 7$ 重构表面的吸附取向^[5]. C_{60} 分子与 Si 表面之间的相互作用较强, 甚至在室温下分子的转动自由度也会被冻结, 这种强相互作用也导致 C_{60} 分子的电子结构和 STM 图像受到衬底的影响. 我们在 STM 实验中发现, C_{60} 在 Si 表面的 STM 图像与分子的吸附位置有关, 而且也强烈地依赖于所加的偏压. 当 C_{60} 分子吸附在 Si 表面 7×7 单胞的中心位 (A 位, 见图 2 (a)) 时, 在 $-1.8V$ 的样品偏压下, C_{60} 分子表现为 4 个亮条纹, 在 $+2.5V$ 的样品偏压下则表现为 1 个亮的五边形环外加 2 个弯曲条纹; 而吸附在顶角位置 (B 位, 见图 2 (a)) 上的 C_{60} 分子正偏压图像为一个亮的五边形加 3 条亮纹 (图 2 (b)). 实验上的 STM 高分辨图像直接反映的是吸附在表面的 C_{60} 分子的局域电子态密度, 而不是分子中的原子构型, 因此不能直接确定 C_{60} 在 Si 表面的吸附取向. 我们利用密度泛函算法通过构造团簇模型对实验结果进行了 STM 图像理论模拟 (图 2 (c)), 并与实验图像作对比, 发现正偏压图像强烈依赖于 C_{60} 相对衬底的取向, 而与吸附位置关系不大, 负偏压图像则对分子取向和吸附位置的依赖性都很弱, 表现为 4 个亮条纹, 计算表明这是由 C_{60} 与 Si 的相互作用所致. 通过理论模拟, 结合实验图像, 我们确定出 C_{60} 分子以单键向下吸附在 $Si(111)-7 \times 7$ 重构表面的中心位 (A

位), 而以顶点原子向下吸附在顶角位置 (B 位).

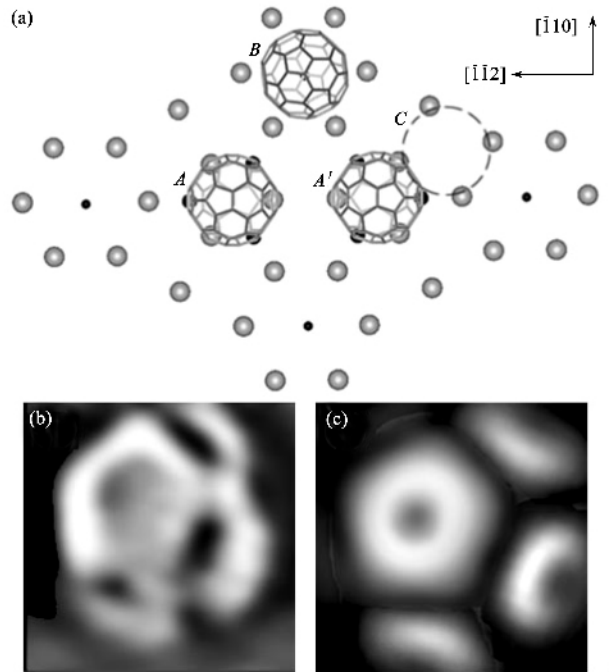


图 2 (a) 吸附在 $Si(111)-7 \times 7$ 表面的 C_{60} 单分子结构示意图; (b) 吸附于 B 位的 C_{60} 分子的实验图像, 样品偏压为 $+2.3V$; (c) 为对应的理论模拟图像, 样品偏压为 $+2.5V$

2.1.3 $Dy@C_{82}$ 分子的空间和能量分辨

金属富勒烯包合物在结构和电子学上具有一些奇特性质, 在电子学、光学、生物学等领域有着良好的应用前景. 金属原子在富勒烯碳笼中的位置以及金属和碳笼之间的相互作用一直存在争议, 而已有的谱学技术如 X 射线和透射电子显微术等无法完全解决这些问题. 我们利用空间和能量分辨扫描隧道显微术对该问题进行了研究^[6]. 我们先在 $Si(111)$ 表面蒸一层 Ag 原子形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-Ag$ 表面, 然后在 Ag 表面沉积亚单层的 $Dy@C_{82}$ 分子. STM 实验显示在同一偏压下 $Dy@C_{82}$ 分子有着多种不同的图像, 说明 $Dy@C_{82}$ 分子在 Ag 表面有多种不同的吸附取向. STM 图像中的每一个碳笼内部都有一个偏离中心的亮斑, 该亮斑与金属和碳笼的杂化态有关, 是金属和碳笼之间轨道杂化和电荷转移等复杂相互作用的证据. 我们也发现, $Dy@C_{82}$ 分子的 STM 图像中表面条纹分布与偏压密切相关: 负偏压下分子表面出现数条明亮而略微弯曲的条纹, 源于富勒烯分子与衬底的相互作用; 正偏压下分子表面出现一些五元环和六元环, 与富勒烯分子的碳笼结构密切相关. 我们还测量了不同偏压下 $Dy@C_{82}$ 分子的 dI/dV 图像, 多数情况下不是表现为全黑的空洞就是明亮的网状结构, 只有在某些特定偏压下才能看到局域

化的亮环或亮点. 这些能量分辨的 dI/dV 图像揭示了在普通的 STM 图像中所看不到的电子结构的细节. 结合密度泛函理论模拟, 可以确定 Dy 原子在 C_{82} 笼中的相对位置和 $Dy@C_{82}$ 分子的取向.

2.2 通过单分子选键化学实现单分子自旋态的控制

磁性是物质最重要的物理性质之一, 而单个原子和分子范畴的磁性尤其具有重要的意义, 因为其中的磁性仅仅由单个或几个原子外层非常少的未配对电子自旋提供, 因此本质上是量子力学的. 研究原子分子体系的磁性, 不仅可以更深入地了解量子态杂质的物理性质, 而且还将为未来的基于单个自旋的量子信息和自旋电子学应用提供基础. 近年来, STM 已经被成功应用于通过对特定化学键的激发实现单个分子的化学反应, 即“单分子手术”, 但利用单分子化学反应来实现和控制单个分子的特殊物理性质如磁性等却一直是未能实现的前沿难题.

我们利用 STM 探针施加适当的电压脉冲, 使吸附于 Au(111) 表面的钴酞菁 (cobalt-phthalocyanine, CoPc) 分子苯环上的周围 8 个氢原子发生局域化学反应 (图 3(a) 和 (b)), 脱去这 8 个氢原子, 从而使该 CoPc 分子与 Au 衬底形成化学键, 构成了一种新的人工分子结构, 原本 CoPc 分子平躺在 Au

表面, 脱氢后分子中心的 Co 离子被抬起; 同时我们发现这一“单分子手术”操纵过程改变了整个分子的电子结构与自旋性质, 使得 CoPc 分子由于吸附在 Au 表面而淬灭的磁性得以恢复, 体系呈现出由于局域磁矩的恢复而导致的 Kondo 效应 (图 3(d)). 我们发现这个体系中出现了很高的 Kondo 温度 (约 208K), 这可以归因于 Co 离子的 d 轨道上较小的库仑排斥及很宽的 d 杂化能级. 这一研究工作在国际上首次通过对单个分子的原位选键化学操纵实现了对分子电子态和自旋态的调控^[7], 对于单分子操纵和分子尺度上量子态调控具有重要的意义.

2.3 单分子原型器件的设计和构建

单个分子通常内禀地具有分立的电子能级结构, 因而表现出许多新颖的量子现象. 调控其量子效应, 以设计和构建单分子器件是一项具有挑战性的难题. 我们研究组曾在基于 C_{60} 单分子的原型器件设计方面取得一些成果^[8,9], 例如用 STM 针尖吸附 C_{60} 分子并将其置于单层 C_{60} 分子岛上方获得了负微分电阻效应的隧穿结构^[8]. 近年来我们将研究对象逐渐扩展到更多的分子, 结合它们特有的电子结构特性和相关的量子现象, 设计和构造出了多种分子

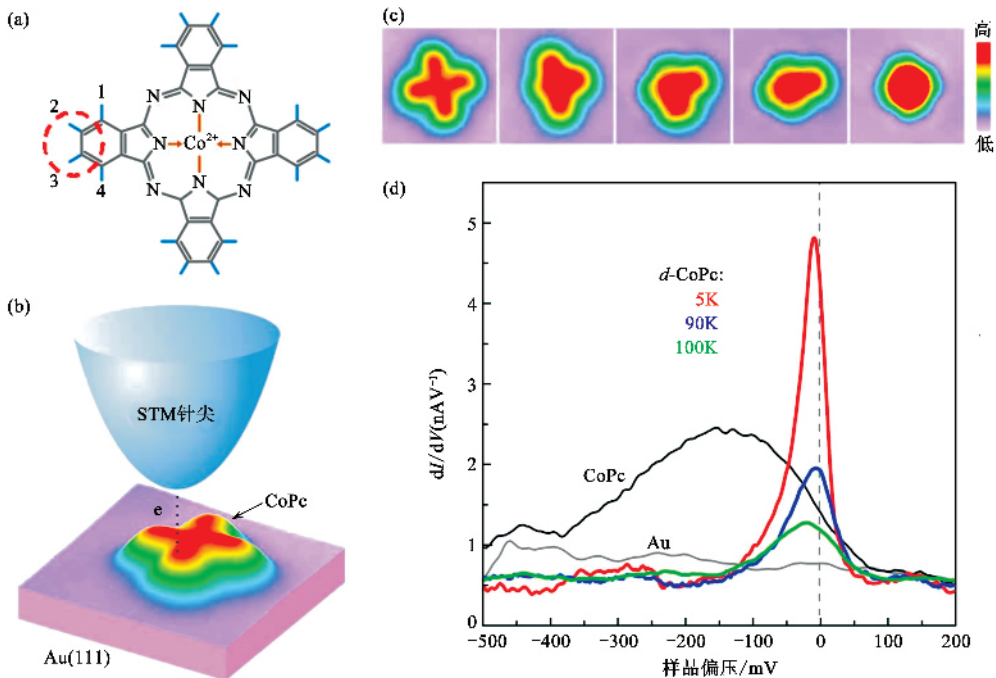


图3 (a) CoPc 分子结构示意图 (b) STM 针尖对吸附在 Au 表面的 CoPc 分子的外围氢原子进行“分子手术” (c) 在“分子手术”过程中, 各个阶段的 STM 图像显示了分子 4 个配位体最外面的氢原子被依次剪裁掉 (d) STS 谱表明, 此时的分子体系出现了明显的 Kondo 效应

原型器件,其原理可用于将来实际的纳米和分子器件工业.

2.3.1 单 $C_{59}N$ 分子整流器^[10]

当 C_{60} 分子中的一个 C 原子被 N 原子取代后,其分子能级位置发生改变,从而影响分子的电子输运性质,有可能产生新的现象.我们在 Au(111) 表面组装单层硫醇膜,再通过电子束热蒸发将厚度少于 0.01 单分子层的 $C_{59}N$ 分子沉积到硫醇膜表面,5K 低温导致 $C_{59}N$ 分子被冻结在吸附位置不能聚合成二聚体.我们将 STM 针尖放置在位于自组装膜上的单个 $C_{59}N$ 分子上方,这样就构成了一个双势垒隧道结(DBTJ)系统,其中针尖和 $C_{59}N$ 分子之间的真空是第一个隧道结,Au 衬底和 $C_{59}N$ 分子之间的硫醇膜是另一个隧道结.我们在实验中测量了一系列不同的隧穿参数下 $C_{59}N$ 分子的 $I-V$ 曲线,具体数据如图 4(a) 所示,所有的曲线相对于电压零点都具有明显的不对称性,表现出明显的整流效应.不同参数下的曲线在细节上稍有区别,但正向导通偏压 V^+ 总是 0.5—0.7V,而反向击穿电压 V^- 总是在 -1.6—-1.8V.我们的理论分析表明,由于 N 原子比 C 多一个电子,半占据的分子轨道和费米面在不

同充电情况下(得到和失去一个电子)的不对称移动(如图 4(b) 所示)是形成整流效应的主要原因.这种新型单分子整流器的工作原理决定了该器件具有稳定、易重复的特点.

2.3.2 CoPc 分子的负微分电阻效应^[11]

负微分电阻(NDR)器件在高速开关、存储等器件中都有着十分重要的应用.通常负微分电阻效应产生的机制是由于两个电极分别具有在能量上较为局域乃至分立的态密度,当一个电极上的局域电子态与另一电极的局域电子态能级匹配时,就会产生强的共振隧穿电流,反之,当两个电极上的局域电子态能级不匹配时,电流急剧减小,从而产生负微分电阻效应.对于分子体系,要构建 NDR 器件,需要利用分子的局域分立能级即其分子轨道,然而这些轨道除了具有特定的能量,还具有特定的空间分布和空间对称性.我们在实验中采用了 CoPc 分子作为电极之一,Ni 针尖则作为另一电极,在扫描隧道谱中观测到了显著而稳定的负微分电阻现象(图 4(a)).通过分析 CoPc 分子和 Ni 针尖的电子结构,我们发现 CoPc 分子和 Ni 针尖组成的体系中产生的 NDR 现象不同于传统的共振隧穿电流机制.实验和理论

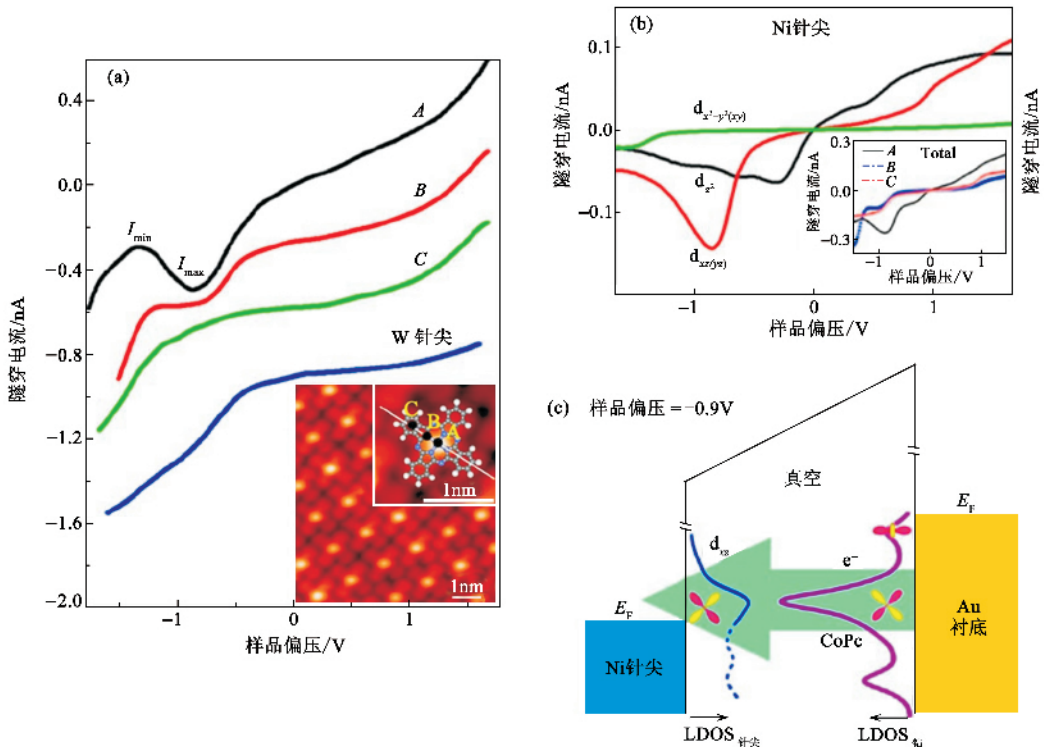


图 4 (a) 利用 Ni 针尖在插图(Au(111) 表面 CoPc 的 STM 图像)中各个对应的点和 W 针尖在 A 点的实验测得的 $I-V$ 曲线 (b) 理论计算的 Co 原子各个 d 轨道对隧穿电流的贡献,插图为总电流 (c) Ni 针尖的 d 轨道在 -0.9V 样品偏压时与 Co 原子 $d_{xz(yz)}$ 轨道匹配产生强电流

计算结果表明,该体系中产生的 NDR 现象是由 CoPc 和 Ni 针尖的相关轨道的空间对称性匹配关系引起的. CoPc 分子占据轨道和 Ni 针尖费米能级附近的未占据态中都存在较强成分的 $d_{xz(yz)}$ 轨道. 在合适偏压下, CoPc 分子占据轨道和 Ni 针尖未占据态的 $d_{xz(yz)}$ 轨道发生波函数空间对称性的匹配, 产生电流极大值(图 4(c)), 反之则电流减小, 从而产生负微分电阻效应. 这种由轨道空间分布匹配支配的机制有别于传统的负微分电阻效应机制, 与纳米结构或者分子的前线轨道中各个分子轨道的波函数空间对称性密切相关, 将单分子负微分电阻器件扩展到了分子轨道层次.

3 总结

以上介绍的我们近年来在 STM 单分子研究领域取得的各项成就表明, 利用 STM 的高分辨成像技术, 可以对单分子的几何构型和空间取向进行表征; 结合谱学技术, 甚至可以确定金属富勒烯包合物的空间取向和金属原子在碳笼中的位置; 通过利用 STM 针尖进行的“分子手术”, 能够调控单分子的吸附结构乃至自旋电子态. STM 也可用于单分子原型器件的设计和构建并对其输运性质进行测量研究等. 总之, STM 在单分子研究中的应用范围很广, 手段也比较多样化, 并且一直在深入发展中. 虽然由于 STM 探测机理的复杂性和针尖结构的不确定性等因素, 具体的实验结果往往需要基于量子理论的模拟计算来解释, 但这仍无法动摇 STM 作为单分子研究核心手段的重要地位. 事实上, STM 及其他相关研究工具在微观尺度成像和操纵方面所具有的特点和优势目前仍是其他技术手段无法替代的.

近年来, 单分子科学获得了较快的发展, 取得了很多有价值的成果, 但它仍面临着很多需要解决的问题, 例如: 如何提高实验技术, 建立和发展分子尺度下的成熟的表征和调控手段, 如何实现按人们的意图对单分子进行的可控操作、剪裁和组装, 最终实现有意图的对单分子电子态的调控和性能“剪裁”, 并由此设计出实际成型的纳米器件和分子器件等

等. 目前, 我们只是针对一些特殊的分子体系并结合 STM 在这些方面取得一定的成果, 更多的工作还有待完成, 相信我们的一些实验和理论研究方法也可以推广到更多的分子和纳米体系. 可以预见, STM 这一微观尺度下高分辨的局域探测和操纵技术将在单分子科学研究中扮演越来越重要的角色, 同时也可能促进以 STM 为代表的微观探针技术的自身发展.

致谢 感谢纪永飞对本文所做的材料整理和组织工作.

参考文献

- [1] Ho W J. *Chem. Phys.*, 2002, 117(24): 11033
- [2] Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50(2): 120
- [3] 李群祥, 任浩, 杨金龙等. *物理学进展*, 2007, 27 : 201 [Li Q X, Ren H, Yang J L. *Progress in Physics*, 2007, 27 : 201(in Chinese)]
- [4] Hou J G, Yang J, Wang H *et al.* *Nature*, 2001, 409 : 304
- [5] Hou J G, Yang J, Wang H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83 : 3001
- [6] Wang K, Zhao J, Yang S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91 : 185504
- [7] Zhao A, Li Q, Chen L *et al.* *Science*, 2005, 309 : 1542.
- [8] Zeng C G, Wang H Q, Yang J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77 : 3529
- [9] Wang B, Zhou Y, Ding X *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 : 24505
- [10] Zhao J, Zeng C, Cheng X *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95 : 045502
- [11] Chen L, Hu Zh, Zhao A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99 : 146803
- [12] Hou J G, Wang K. *Pure Appl. Chem.*, 2006, 78 : 905
- [13] Grandbois M, Beyer M, Schaumann M Clausen - H *et al.* *Science*, 1999, 283 : 1727
- [14] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. *Science*, 1998, 280 : 1732
- [15] Lee H J, Ho W. *Science*, 1999, 286 : 1719
- [16] Chen C J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. New York : Oxford University Press, 1993
- [17] Lu J P, Li X P, Martin R M. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68 : 1551