

简报

第七期
2005年9月
(总第16期)

合肥微尺度物质科学
国家实验室(筹)办公室
主编:朱雷生
Tel: 0551-3606123
E-mail: zhujs@ustc.edu.cn

研究进展



编者:合肥微尺度物质科学国家实验室在充分发挥多学科的综合优势、坚持学科交叉的基础上,形成了单分子物理与化学、纳米材料与纳米化学、量子物理与量子信息、生物大分子结构与功能等特色显著、在国内外具有影响的交叉学科研究领域。在国家实验室正式筹建二周年之际,我们将系列报道国家实验室在上述研究领域取得的进展。

系列报道I: 单分子科学研究进展

单个分子和原子团簇是能够实现功能化的最小结构单元。因此,对处于衬底表面或凝聚相环境中的单个分子、原子团簇及纳米颗粒所具有的几何结构和电子结构进行直接观察、操纵和理论表征,是单分子科学与纳米科技的重要基础研究,它对未来直接人工改造分子有重大的指导意义,并且在新材料和器件方面有巨大的应用背景。扫描隧道显微镜(STM/STS)作为一种新型的表面研究技术,使人类有史以来第一次可以实实在在地“触摸”到单个原子尺度下的物质世界,已成为研究单分子结构的最有力工具。80年代中期,人们已经开始尝试利用STM获得分子的高分辨图象,经过几年的努力,STM被成功地用于观察吸附在固体表面的单个分子。在对分子的电子态研究方面,从90年代初期起,人们相继在半导体量子点、金属量子点和单分子中观察到量子化分立能级效应和由充电能引起的库仑阻塞和库仑台阶效应等。尽管有前人的这些努力和成果,STM在单分子研究领域的应用仍有许多悬而未决的科学问题。例如,STM可达0.1埃的分辨极限,理论上足以分辨任何一个分子的内部结构,但由于它反映的是单个分子的区域电子态密度的分布,同时STM/STS的实验结果还受到来自衬底和针尖等诸多因素的影响,因此如何从分子的STM/STS中获得关于分子结构、构型、取向以及电子结构的信息,是极为重要而且极具挑战性的课题。

微尺度物质科学国家实验室原子与分子科学部理论和计算科学研究部密切合作,通过总结高分辨STM图像和高分辨STS谱的规律,结合理论计算与计算机模拟,发展了一套实验测量与理论模拟相结合的对单分子结构进行高分辨表征的研究方法。应用该方法,对

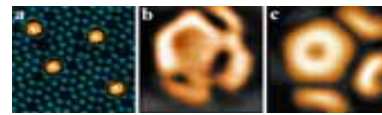
以C60、硫醇分子和金属原子团簇等为代表的一系列分子及原子团簇体系,开展了大量的研究工作,在单分子结构的高分辨表征、单分子器件、分子及原子团簇的分立能级与电子结构研究等方面取得了一系列重要的创新成果。这些工作发表在英国《自然》、美国《科学》和美国《物理评论快报》等杂志上,得到了国内外同行的广泛关注与重视。例如:1999年美国物理学会(IOP)为我们的单分子取向的研究成果发布了专题图片新闻、单分子结构直接观测的研究成果2001年被两院院士评为中国十大科技进展。同时上述成果还分别于1999和2001年两次被科技部评为中国基础科学研究十大新闻。其中的部分成果获2001年中国分析测试协会特等奖和2003年安徽省科学技术一等奖。截止至2005年9月,已在该领域发表SCI研究论文52篇,其中在有重要影响的Nature、Science、Phys. Rev. Lett和J. Am. Chem. Soc杂志上发表了8篇论文。应邀在国际会议上作邀请报告20余次。主要成果有:

◆ 利用C60作为一种模型体系,发展了一种实验与理论相结合确定单分子结构的方法(相关论文发表在Phys.Rev.Lett、Phys. Rev. B、Surface Science, J. Chem. Phys, J. Phys. Chem. 等杂志上)

C60分子是富勒烯分子中最具代表性的一种全部由碳原子组成的高对称性笼状分子,因此首先选择C60分子作为研究对象。利用STM和量子力学理论计算方法研究了C60分子在Si(111)-7×7表面上的吸附,成功地确定了单个C60分子在Si表面不同吸附位置的取向。



(a) 0.05亚单层C60分子吸附在Si(111)-7×7表面的STM图象(25×25 nm²)
(b) C60在Si(111)-7×7单胞中的吸附位置示意图



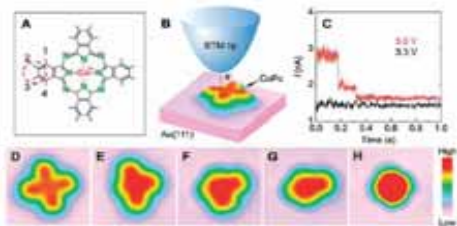
(a) 四个C60分子吸附在Si(111)-7×7表面的STM图象
(b) 单个C60分子吸附在角位置的高分辨STM图像
(c) 理论模拟图象

◆ 单分子选键化学研究领域获重大进展 (Science Vol. 309 (2005))

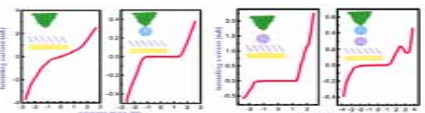
长期以来,科学家们一直期望可以像做手术一样随意对单个分子进行精确的修饰和“改造”,以实现特定的功能。上世纪90年代美国科学家W. Ho领导的实验室在世界上首次利用扫描隧道显微镜实现了单个小分子的化学反应,揭示了“单分子手术”这一崭新方法的巨大潜力。但数年来,利用单分子化学反应来实现特殊物理性质却一直是未能实现的前沿难题。

原子与分子科学部理论和计算科学研究部密切合作,利用低温超高真空扫描隧道显微镜,巧妙地对吸附于金属表面的钴酞菁分子进行“单分子手术”,成功实现了单分子自旋态的控制。这是世界上首次利用局域的化学反应来改变和控制分子的物理性质,从而实现重要的物理效应,为单分子功能器件的制备提供了一个极为重要的新方法,揭示了单分子科学研究的新的广阔前景。9月2日出版的美国《科学》杂志发表该成果,并在同期的“透视”栏目中译文对该成果进行了介绍和评价。审稿人认为:“该实验数据极好,结果新颖,分析也同样出色,这是新颖的单分子功能调控的一个极好的例子”,“文章的新颖之处在于提出局域自旋可以通过这种过程产生并呈现出近藤效应。作为一个完整的体系,这项实验工作开辟了一个新的领域”。

具有高度的对称性和稳定性的钴酞菁分子是一种仅1.3纳米大小的共轭大环平面分子,它与人体内的血红素、植物体内的叶绿素具有非常相似的结构和性质,在光电器件、生物技术等方面具有广泛和重要的应用与研究价值。从2002年起,他们就意识到这类带磁性离子的分子具有巨大的研究价值和前景,通过2年多的不懈努力,系统地研究了该分子吸附于金属表面的各种物理、化学性质,在此基础上巧妙地对其进行“单分子手术”,成功“剪裁”其分子外围的氢原子,并使其与金属表面形成稳定的化学键。

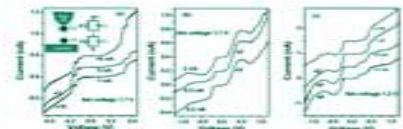


STM诱导单个钴酞菁分子脱氢
(A). 钴酞菁的分子式,在实验中,2和3的氢原子被摘除。
(B). STM电流诱导脱氢的示意图。
(C). 二种不同脉冲电压下的电流-时间曲线。
(D) 到 (H) 是单个钴酞菁分子脱氢过程的STM图象,从完整的钴酞菁(D)到脱去8个氢后的分子(H)。



通过将C60分子吸附在STM针尖上,实现了具有负电阻效应的分子隧穿结构。从左至右分别为没有C60、针尖上吸附C60、自组装膜上吸附C60和针尖与衬底上同时吸附C60的I-V曲线。当C60分子分别吸附在STM针尖和衬底上时,可观察到稳定的可重复的负微分电阻效应。

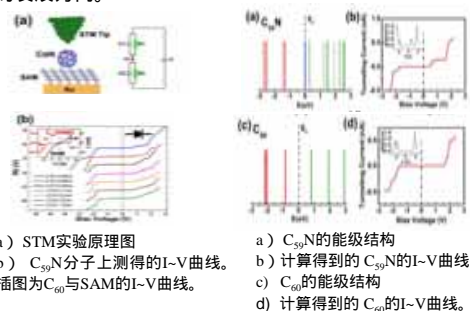
在利用STM构筑分子隧道二极管工作的基础上,他们还构造了基于金属量子点的器件原型。由于量子限域效应,当金属量子点尺寸减小到一定程度,其电子结构将表现出分立能级结构,从而也会影响到单电子输运性质。利用扫描隧道显微镜,对金属量子点进行操控实现量子点的串连耦合,在其I-V谱中观察到类似于分子体系的负微分电阻效应,表明金属量子点除用在单电子器件外,还可以用于负微分电阻器件,同时,也从另一方面证明其分立能级电子结构的存在。



对金属量子点进行操控实现量子点的串连耦合,在其I-V谱中观察到类似于分子的负微分电阻效应。

◆ 研制成仅由一个分子组成的新型单分子整流器 (Phys. Rev. Lett. (2005))

成功地富勒烯单分子中的一个碳原子用氮原子取代,并利用单电子隧穿效应,研制成仅由一个分子组成的新型单分子整流器。该分子器件有着和传统单分子整流器不同的工作原理,在重复性和可控性方面有着明显的优势。这是他们继用单分子操纵手段实现由两个富勒烯分子构成负微分导电二极管后又一重要研究进展。此研究工作从氮置换富勒烯分子中的一个碳原子,以引入特殊性质的掺杂能级的新思路出发,为富勒烯分子在纳米电子学和分子器件方向的应用展示了新的前景。《物理评论快报》审稿人认为这是一个理论与实验结合的优秀研究工作的范例,其成果代表了当前凝聚态物理和分子电子学最有希望的发展方向。



a) STM实验原理图
b) C₅₉N分子上测得的I-V曲线。插图为C₆₀与SAM的I-V曲线。
c) C₅₉N的能级结构
d) 计算得到的C₆₀的I-V曲线。

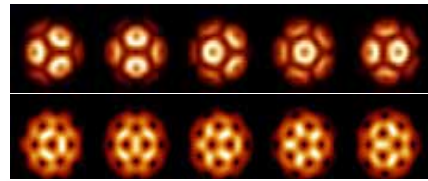


由于STM图像反映的是吸附在表面的C60分子的局域电子态密度，而不是分子中的原子构型，因此对实验图像的解释必须基于严格的理论分析和计算。比较实验结果与模拟的正偏压图像，我们发现C60吸附在中心位置的实验图像与吸附取向为5-6键朝下的模拟结果符合得最好；而C60吸附在角位置的实验图像与吸附取向为单个顶点原子朝下的模拟结果符合得最好。这样，我们可以得出结论：C60单分子以5-6键朝下吸附在中心吸附位置，而以顶点原子朝下吸附在角吸附位置。该项工作在 *Phys.Rev.Lett.* 上发表后，美国物理学会也在其物理新闻图片网上发布了题为“Buckyball Orientation”的新闻，介绍这项研究成果。该新闻网以图片方式向公众介绍国际物理学界重要的研究课题和思想。这是该新闻图片网自1996年成立以来首次发布中国科学家在国内做出的研究成果图片。

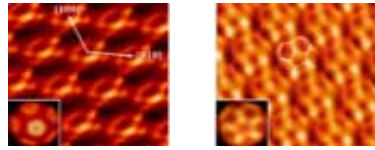
◆在拓扑空间对二维分子点阵的高分辨表征，获得具有化学键分辨率的C60单分子STM图象，并发现二维C60点阵的新的取向畴结构 (主要相关论文发表在 *Nature*, *J. Am. Chem. Soc.* 等上)

确定单个团簇的几何构型是团簇科学中一个极其重要而又面临着很大困难的课题。一个团簇的几何构型不仅提供了原子如何形成团簇的基本信息，而且最终决定着团簇的物理和化学特性。随着团簇的尺寸增加，其可能存在的几何构型数目将呈指数增长，这时要寻找最低能量的构型就变得非常困难。如果我们能通过一些实验手段直接观测单个团簇构型的拓扑投影或表面形态，就可以大大减少其可能的几何构型数目，这对寻找最低能量的构型将提供很大帮助。在本项工作中，他们利用扫描隧道显微镜 (STM) 直接观察到C60分子的笼状结构，实现化学键的分辨。这项研究为观测和确定富勒烯乃至各种团簇的几何构型开辟了一个极具潜力的途径。

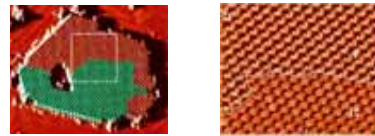
高分辨STM成像技术用于C60的研究已有不少报道，有些结果已显示出一些C60分子的内部结构，但所有观测到的图像都没有能够展示出C60分子的笼状结构。为了解决这个问题，他们首先在理论上模拟了一个孤立的C60分子的STM图像。分析和论证了对单分子的本征结构进行表征的各种可能性和技术因素，并首次获得具有化学键分辨率的C60单分子STM图象，并发现完全由C60分子取向的不同所引起的二维C60点阵的新的取向畴结构，其畴界无结构缺陷存在。在此基础上，他们还发现二维C60结构的基态是所有分子都具有相同取向的六角密堆结构。理论预期的几种稳定的二维取向畴结构都被我们低温STM结果所证实。



(a) 理论模拟的C60正偏压STM图象；(b) 理论模拟的C60负偏压STM图象；(c) 相应取向的分子模型

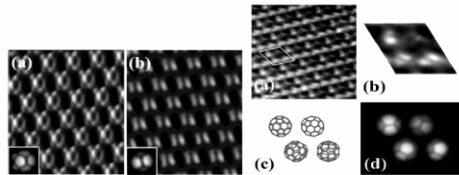


(a)和(b)分别为正负偏压下C60单分子层在4.5K时的高分辨STM图像。图中可直接观测到近自由的C60分子的笼状结构，且能分辨碳-碳单键和双键。插图显示了这种分子取向所对应的STM理论模拟图像。



(a)由C60分子的取向而引起的取向畴；(b)畴I和畴II有着不同的取向，但畴I和畴II的C60有着相同的位置点阵，即C60保持位置平移序和键取向序。

在上述工作的基础上，我们还成功地确认了C60 (111) 单晶表面的 (2x2) 分子取向超晶格结构。C60晶体中分子的自旋取向关系一直是一个重要的问题，虽然人们做了大量的工作，但一直缺少确凿和直观的实验证据。我们利用STM在超高真空和78K下对 (111) 取向的C60多层膜表面进行了研究，观察到由于C60分子自旋取向有序而导致的2x2超格子。在超格子的晶胞内，可以分辨出一个三叶瓣和三个哑铃状的分子内部结构。通过理论模拟，确定了C60分子在2x2超格子内的自旋取向构形。从而给出了C60单晶中分子取向的直接证据。



两种C60不同取向的(1x1)畴结构(4.8 nm x 5.8 nm)和C60不同取向的(2x2)畴结构(11 nm x 10.5 nm)

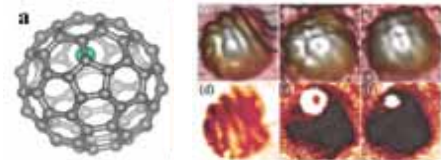


基于这种高分辨表征技术，他们进一步对取向有序的二维C60结构进行了理论和实验研究。结果表明，维度的降低使得分子具有更多自由度从而调整其相互取向。尽管界面的取向比三维情况下的对称度低，但它们使得系统总能和取向畴界面能最低化，进而导致具有一致取向地的二维C60分子有序结构和全新的取向畴的拓扑有序。这一发现预示着在其它更为复杂的分子点阵中也可以出现类似的结构。

◆能量层析单分子显微术揭示了基于富勒烯团簇的电子结构 (主要相关论文: *Phys. Rev. Lett.* 91, 185504 (2003))

富勒烯分子由于其独特的结构和性质，受到了广泛的重视。近年来，人们发现富勒烯分子笼状结构内可包裹着一个或几个特定的金属原子，形成所谓富勒烯包合物。这一类新型的富勒烯分子由于独特的物理和化学性质，在单分子纳米电子器件等方面有着广泛的应用前景。富勒烯分子笼里包裹的金属原子的位置及其与碳笼的相互作用，是包裹体富勒烯研究中十分困难但又是必须解决的关键问题。已有的谱学、X射线衍射和透射电子显微术等技术由于无法对单个分子进行表征，不能完全解决上述问题，必须发展一种能量空间的单分子显微术，实现同时对单分子的电子态进行位置空间和能量空间的表征。

通过 dI/dV mapping 显微技术成功地实现了对 Dy@C82 扫描隧道电流微分谱测量，并通过理论模拟，能够同时对单分子的电子态进行位置空间和能量空间的表征。通过对 Dy@C82 单分子的研究表明：该单分子中包裹的金属原子与碳原子存在着轨道杂化。这些杂化轨道的空间分布可以通过不同能量条件下的扫描隧道电流微分谱图像显示出来。将实验结果与理论计算进行比较，可以推论出金属原子在碳笼内的相对位置。这一成果为基于单个富勒烯分子的纳米器件的原位探测提供了新技术，也为解决单分子结构表征与探测研究中一些悬而未决的科学问题，提供了新的途径。《物理评论快报》审稿人认为：“这项研究工作具有重大意义，其建立的新技术有极高的科学价值”。

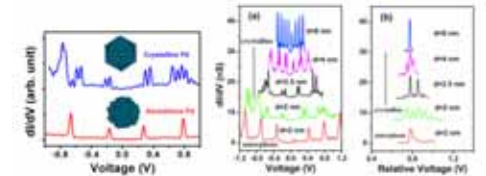


通过 dI/dV 显微术在能量空间分辨条件下，实现对 Dy@C82 分子进行“透视”观察，并成功确定碳笼内金属原子的位置。

◆发现金属量子点的非晶化对量子限域效应的抑制 (主要相关论文: *Phys. Rev. Lett.* 90, 246803 (2003); *Appl. Phys. Lett.* 82, 3767 (2003); *Langmuir* 19, 5887 (2003))

随着量子点尺寸的减小，量子点的电子结构将表现出分立能级结构，这就是所谓的量子限域效应。通常，人们谈论量子限域效应时，没有考虑量子点的原子结构和形状等因素。非晶化方法常用于体材料的改性，如改变电子结构、机械性能等。然而，在此之前，这一方法能否扩展到纳米尺度还是一个未知数。

他们成功地利用化学方法实现了对纳米尺度金属 Pd 颗粒的非晶化，并通过扫描隧道显微术，特别是扫描隧道谱 (STM/STS)，研究并比较了非晶态与晶态的 Pd 纳米量子点的电子结构，发现非晶化明显地抑制了量子限域效应，使得非晶态的 Pd 量子点在 2nm 的尺度上仍然表现出准连续的能级结构。这一结果表明，非晶化方法可以将量子点的准连续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十分重要的作用。



在晶态样品的 STS 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 STS 谱中直到 2 nm 仍没有观察到多峰结构，表明经非晶化的金属量子点仍表现出准连续电子能级结构。

金属量子点的非晶化对量子限域效应的抑制，这是低维系统中量子效应的新发现。根据这个效应，可以在量子电子器件中减小由量子涨落引起的噪音。

◆通过单分子操纵技术构造出基于 C60 和 Au 纳米团簇的具有显著负微分电阻效应的单分子器件。(主要相关论文发表在: *Appl. Phys. Lett.*、*Phys. Rev. Lett.*、*Phys. Rev. B.*、*J. Chem. Phys.*)

具有负微分电阻效应的隧道二极管，在快速开关、震荡器和锁频电路方面有着广泛的应用。虽然利用吸附分子与局域杂质态构成的纳米级分子隧道二极管已有报道，但迄今为止，人们还很难得到稳定和可重复的这类分子器件。C60 分子独特的笼状结构决定了它具有分立的，窄的局域态密度分布特征。我们利用 C60 分子的这一特征，通过单分子操纵技术，用二个 C60 分子构成共振隧穿结构，获得了稳定可重复的具有显著负微分电阻效应的单分子器件原型。这一研究成果为未来单分子器件的研制与开发提供了新的思路和实验依据。