



# 简报

第八期  
2005年11月  
(总第17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

### 通过单分子选键化学控制单个分子的磁性 Science Vol. 309 (2005)

近日, 微尺度物质科学国家实验室的原子与分子科学研究部和理论与计算科学研究部合作, 将单分子化学与单个原子和分子的磁性研究结合起来, 利用单分子选键化学首次实现了磁性离子自旋态控制。这是世界上首次利用局部的化学反应来改变和控制分子的物理性质, 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。此项研究工作是利用低温超高真空扫描隧道显微镜, 对吸附于金表面的单个钴酞菁分子进行单分子选键化学“手术”, 成功“剪裁”了分子外围的氢原子, 并使其与金属表面形成稳定的化学键。通过这一方法对单分子实现了精确的“手术”操纵, 调控单个分子的空间结构和电子结构, 由此改变中心钴离子的自旋态, 成功的实现了对钴酞菁分子磁性的控制。该研究成果发表在 2005年9月2日出版的国际著名综合性期刊《科学》杂志上。《科学》杂志在同期“本周科学”栏目中对该成果作了介绍, 并在“透视”栏目中介绍和评价这一研究成果。

长期以来, 科学家研究并发展了各种手段和方法来丰富我们认识世界和改造世界的能力。在物质科学研究领域, 人们一直在寻求各种方法以期能按照特定的目的和意愿改变物质的形态, 从而实现特定的功能。原子和分子是构成物质世界的基本单元, 因此, 科学家们一直期望可以像做手术一样, 对单个分子进行精确的修饰和“改造”, 以实现特定的功能。1982年IBM公司的Binnig博士和Rohrer博士发明了扫描隧道显微镜 (STM), 开创了单个原子与分子研究的新纪元。这一划时代的发明使得人类认识微观世界的的能力得到了极大的提高, 人类首次能够真正在实空间“看到”和“触摸到”构成物质世界的最基本单元—单个的原子和分子。此后, 扫描隧道显微镜因其极高的空间分辨率、广泛的适用范围、所得信息的多样性, 迅速成为表面和纳米结构研究的重要分析手段, 对现代纳米科技的开拓和发展起到了积极的促进作用。

叶绿素 (功能单元分别为铁卟啉和镁卟啉) 等具有非常相似的结构和性质, 构成一类重要的金属化合物, 在光电器件、生物技术等方面具有广泛和重要的研究与应用价值。他们将少量的钴酞菁分子通过热蒸发的方法分散沉积在洁净的金表面上, 利用低温超高真空扫描隧道显微镜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。钴酞菁分子的大环配位体外端由四个苯环构成, 通过两年多不断的试验, 他们发现, 通过针尖对分子施加特定能量的隧穿电子去激发这些苯环上的碳氢键, 可以逐个“剪裁”掉分子外围的



图2. 从(D)到(H)是单个钴酞菁分子脱氢过程的STM图像, 从完整的钴酞菁(D)到脱去8个氢后的分子(H)。

八个氢原子, 并使脱去氢原子的活性苯环基团与金属表面形成稳定的化学键, 构造出新的人造分子结构。钴酞菁分子吸附到金属表面后, 由于吸附所导致的电荷转移等相互作用, 其中心的二价钴离子的局域磁矩完全消失, 即分子不具有磁性, 表现在中心钴离子的扫描隧道谱中为一个展宽的d轨道共振峰。通过实施这种单分子“手术”, 使分子与衬底的相互作用发生改变, 同时整个分子的空间结构和电子结构也产生了明显的变化。他们发现这一人造分子结构的中心钴离子的扫描隧道谱中显示出由于局域磁性杂质的存在所导致的近藤效应, 即原先存在的展宽d轨道共振峰被一个钉扎在费米面能级上的非常尖锐的共振峰所取代 (图3), 并在208K观察到Kondo效应。这一现象表明脱氢后

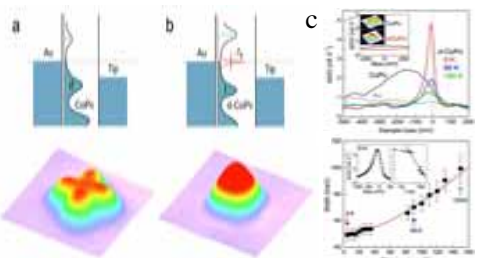


图3. a) 钴酞菁分子吸附到金属表面后, 中心钴离子的扫描隧道谱中费米面附近仅有展宽的d轨道共振峰 (左图)。

图3. b) 脱氢后的人造分子结构的中心钴离子的扫描隧道谱中出现一个钉扎在费米面能级上的非常尖锐的共振峰, 标志着局域磁矩的出现。

图3. c) 通过单分子操控, 在208K观察到Kondo效应。

的钴酞菁分子的钴离子存在局域磁矩, 即分子的磁性得到了恢复。基于第一性原理的理论计算和分析也同时证明了新的人造分子结构中局域自旋的存在, 并且通过理论模拟STM图像完全重现了实验的结果。

这一研究成果, 展示了如何在单个分子的内部实施化学反应并利用分子内部的化学反应来调节和控制分子中磁性金属离子的自旋态。论文审稿人对此成果给予了高度的评价, 他们认为: “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 (单分子化学) 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”。

《科学》杂志在同期“本周科学”栏目中以“切割与耦合 (Cut and Couple)”为题对本文作介绍; 并在“透视”栏目中请相关领域的美国科学家M. F. Crommie 以“调控单分子磁性” (Manipulating Magnetism in a Single Molecule) 为题撰写全文介绍和评价这一研究成果。文中, 作者认为: “这一结果开辟了可能对未来的分子器件应用产生影响的分子自旋行为的基础研究之路。” “其中心结论很有意思, 因为文章阐明了人们现在能够通过单分子的操作来直接修改分子的结构, 从而改变分子的磁性状态。在这之前虽然人们已经能够对单个分子的机械和电子性质实现调控, 但这里作者们展示了如何改变单个分子的自旋属性, 将 (对单分子的) 调控能力提高到一个新的台阶。” 同时, 该文还认为这一研究成果也有助于理解和认识复杂的分子-金属间相互作用: “该实验提供了直接的微观谱学证据, 证明这种特定的、表征得很清楚的分子 (与电极的) 接触构造是如何导致了完全不同的电子和自旋行为。” 美国化学学会在 2005年10月3日的“Heart Cut”栏目下 (www.chemistry.org), 以“利用分子手术对单分子磁性调制” 为题对该项成果作了评论。评论说: “通过单分子选键技术调控分子物性听起来象是科幻, 但被中国科学技术大学的研究组实现了……”。

早在1959年, 著名物理学家、诺贝尔奖获得者R. P. Feynman就曾经预言, “如果能够按照人类的意愿, 在微观尺度上对单个的原子或分子进行操纵或装配, 将极大地丰富人类改造物质的能力, 使得设计和制造具有各种全新结构的新物质成为可能。”。本项成果演示了通过单分子选键化学实现单分子磁性调控的可能性。随着单原子分子操纵与调控技术的完善, 人类就有可能制造出更多的拥有特定功能的新型器件、新型材料、新型药品、新型催化剂和暂时还无法想象的新产品, 将会对人类未来的生活产生深远的影响。

近年来, 扫描隧道显微镜在单分子科学研究领域逐渐显示出其巨大潜力。20世纪90年代初, D.M. Eigler和 E.K. Schweizer实现了扫描隧道显微镜探针对于单个原子和分子的操纵。美国科学家W. Ho 等利用扫描隧道显微镜探针对于单个分子施加电场的方法对单个分子实施“手术”, 通过对特定化学键的激发实现了单个分子的化学反应, 揭示了“单分子手术”这一崭新方法的诱人前景。但科学家们一直期望的像做手术一样, 对单个分子进行精确的修饰和“改造”, 以实现特定功能的目标一直是未能实现的前沿难题。

磁性是物质最重要的物理性质之一, 单个原子和分子范畴的磁性尤其让人感兴趣, 因为其中的磁性仅仅由单个或几个原子外层少量的未配对电子自旋提供。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, 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。尤其是分子体系, 因其在结构上和电子性质上的多样性和灵活性, 可以为量子自旋中心的“封装”提供有效的解决方案。

该研究中, 他们选择了一种特殊的分子钴酞菁作为研究对象。钴酞菁是一种仅1.3纳米大小的共轭大环平面分子, 其中一个钴离子通过配位杂化相互作用被大环配位体包围在分子中心, 构成一个非常典型的单原子“封装”体系 (图1a)。这种金属酞菁分子具有高度的对称性和稳定性, 它与金属卟啉分子、人体内的血红素、植物体内的

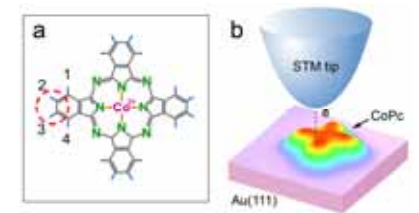


图1. a) 钴酞菁分子的结构示意图。外围共有4个苯环, 其中每个苯环的4个氢原子中2、3两个将被脱去。

图1. b) 用扫描隧道显微镜的针尖对吸附于金表面的钴酞菁分子施加特定电压使分子脱氢的示意图。