

·学科进展·

利用扫描隧道显微镜对单分子表征 与控制的研究进展

侯建国 李斌

(中国科学技术大学结构研究开放实验室,合肥 230026)

[摘要] 扫描隧道显微镜能探测材料表面局域的原子级分辨率的空间和电子结构,可操作性强,极大地增强了科学家表征单分子结构,研究单分子物理、化学特性,和操纵单原子、单分子并构造纳米器件的能力。本文介绍了近年来利用扫描隧道显微镜进行单分子表征和操纵的最新研究进展,讨论了在单分子尺度下若干特殊的物理现象和效应,说明了单分子研究对物理学和其他学科发展所提供的机遇和挑战。

[关键词] 单分子,扫描隧道显微镜,单分子操纵,单分子器件,单电子隧穿效应

单分子科学是近几年新兴的一个横跨物理、化学和生物诸多领域的学科,所研究的对象包括在固体表面或复杂的凝聚态相环境中的单个分子、原子团簇和复杂的生物大分子,它们都具有极为丰富和神奇的结构和性质。20世纪70年代中期科学家就提出了分子电子学的概念,但当时构造单分子器件的想法仅仅停留在理论计算上。20世纪80年代IBM苏黎世研究所的科学家发明的扫描隧道显微镜(STM)为科学家提供了一种前所未有的直接观察单原子、单分子的手段,从根本上改变了人类对纳米世界的认识水平。随着近年来扫描隧道显微学实验和理论水平的不断改进和提高,单分子的研究正不断展现令人兴奋的研究成果,人类已经实现了操纵单分子,构造原子和分子器件的梦想^[1-3]。

在宏观尺度下,由于碰撞、摩擦等能量耗散机制的存在,导致热力学定理——输出有用功永远小于总功的存在。19世纪时Maxwell认识到对这个定律的唯一可能挑战是把机器减小到分子的尺度,因为在这一尺度下,惯性、动量、重力与分子间的相互作用力相比都十分微小,同时经典意义下的摩擦力也不存在,在这种条件下,能量、动量转换所实现的途径将不同于宏观尺度下我们所熟悉的经典机制,电子学行为将遵循量子力学规律。虽然量子效应对光

的发射和吸收的影响已经得到很好的认识,但仍有许多有关稳定态之间量子隧穿的现象仍未解决,还有一些我们已习以为常的问题在单分子尺度上将不得不重新仔细考虑。对这些问题的深入研究,不仅将进一步拓展人类在纳米世界中的认识疆域,同时这些基础研究课题也必然成为21世纪新技术的源泉之一。

以下介绍近年来以STM为工具表征和操纵单分子的研究进展和一些新发现的物理、化学现象和效应,特别是我们在这方面做出的一些研究成果;同时主要通过C₆₀分子这一典型体系,“管窥”单分子的STM研究领域的全貌,了解其主要方法、技术以及对现有物理学知识所提出的问题和挑战。

1 从单分子成像到构造新的分子

当前纳米器件制造工艺从本质上仍属于传统方法,即通过开发现有宏观工艺手段的潜力来实现材料微型化程度的提高。如果能够按照我们的意愿一个一个地控制和操纵功能单分子,在分子水平上增加结构的复杂度,设计和构造各种新的物质和分子功能器件,则无疑是一件激动人心的事。这需要解决以下几个关键的问题:(1)识别单个分子并确认其在衬底表面的吸附位置和取向;(2)探索和掌握方便

本文于2001年6月25日收到。

可靠的操纵单分子的技术手段;(3)寻找有效的控制分子取向的方法,甚至对分子进行“剪裁”和加工,人工制造新的分子。

1.1 单分子成像:取向构型的确定

STM 图像反映的是表面的局域电子态密度,目前利用 STM 已经可以很容易地观察到固体表面原子分辨率的图像,但对吸附在衬底表面的分子的 STM 图像的诠释则往往存在许多问题。对于以苯分子为代表的二维平面构型的分子,其在衬底表面的吸附位置对 STM 图像的影响起主要作用,STM 实验和理论研究都确认了由于组成苯分子的碳原子在衬底表面吸附位的不同,导致苯分子的 STM 图像与其实际构型相比对称性降低^[4]。但对于大多数功能分子,由于本身具有三维构型,其相对于固体表面的吸附取向与该吸附体系的物理和化学性质紧密相关,则需要在提供分子的吸附位置信息的同时也能确定分子相对衬底的取向和吸附电子态,这是一项具有挑战性的工作。对吸附分子 STM 图像的解释需要对其电子结构和与衬底的相互作用有一个深刻的理解,如果分子和衬底的相互作用很强以致吸附分子内部电子结构发生改变,要解释吸附分子的 STM 图像将更加困难。

我们选择 C_{60} 这种典型的三维构型单分子作为 STM 成像的研究对象,通过热蒸发将少量 C_{60} 分子沉积在 Si(111) 表面,然后利用 STM 在液氮温度下观察 C_{60} 分子在不同实验条件下的图像。我们发现 C_{60} 单分子的 STM 图像与吸附位置有关,说明 STM 图像包含了分子取向的信息,还发现 C_{60} 单分子的 STM 图像依赖于实验条件如样品偏压的极性和电流设定值(或探针与分子之间的距离)。当偏压为 2.5 V 左右且探针与分子之间的距离足够大时,在 Si(111)-(7×7) 单胞中心吸附位置的分子图像为一个五角亮环外加两个弯曲的条纹;而在角吸附位置,分子图像为 1 个五角亮环外加 3 个弯曲的条纹(图 1),两种图像的重复性很好。我们根据 Tersoff-Hamann 理论^[5],用离散变分-局域密度泛函方法模拟了 C_{60} 在 Si(111)-(7×7) 表面不同吸附位置多种分子取向的 STM 图像。通过实验和理论模拟结果的比较,明确地揭示了 C_{60} 单分子在 Si(111)-(7×7) 表面的吸附取向和局域电子态^[6,7]。这种 STM 测量与理论模拟相结合的方法可推广应用于其他单分子吸附体系。类似地,我们对(111)取向的 C_{60} 多层膜表面也进行了研究,首次在实空间观察到由于 C_{60} 分子自旋取向有序

而导致的 2×2 超格子,并结合理论模拟确定了 C_{60} 分子在 2×2 超格子内的自旋取向构形^[8]。

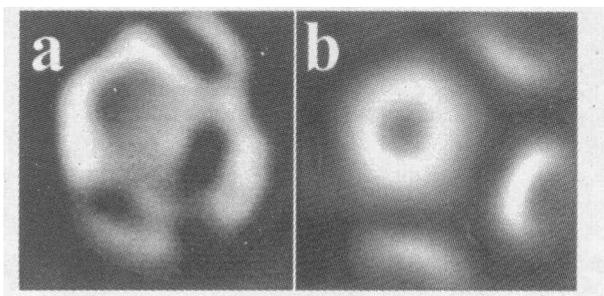


图 1 C_{60} 的 STM 图像及其计算模拟
(a) 吸附在 Si(111)-(7×7) 单胞角位置的单个 C_{60} 分子的高分辨图像, $V_s = 2.3$ V; (b) 计算模拟的单个 C_{60} 分子 STM 图像, 顶点原子朝下吸附在角位置, $V_s = 2.5$ V

另外,我们将 C_{60} 分子蒸发在弱相互作用的自组装硫醇有机分子衬底上以排除衬底对 C_{60} 成像的影响,形成了紧密堆的 C_{60} 单分子层。在液氮温度下获得了 C_{60} 单分子层的高分辨 STM 图像,从图像中可以很容易地看到单个 C_{60} 分子的内部结构,与理论模拟的单个 C_{60} 分子相应取向的 STM 图像非常吻合(图 2(a))。这是世界上首次用 STM 直接观测到近自由的 C_{60} 分子的笼状结构,且能分辨碳-碳单键和双键。这种直接成像技术在探索其他有机分子的结构和特性方面将具有巨大潜力。我们还首次发现二维 C_{60} 点阵的一种新型取向畴结构(图 2(b))。尽管两个相邻的 C_{60} 畴有着不同的取向,但它们的 C_{60} 有着相同的位置点阵,即 C_{60} 保持位置平移序和键取向序。这种新型畴界完全由 C_{60} 分子取向的不同所引起,沿该畴界无结构缺陷存在,与通常公认的畴界的起因完全不一样^[9]。

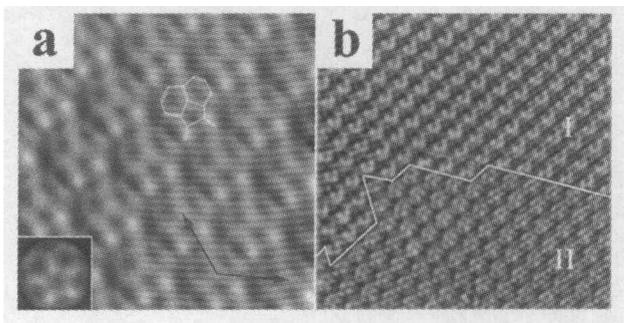


图 2 C_{60} 分子 STM 图像

(a) 化学键分辨的 C_{60} 分子 STM 图像, $V_s = -2.0$ V (右下插图为理论模拟图像); (b) 新型二维分子取向畴 STM 图像

1.2 单分子操纵

自从 STM 发明并在表面物理领域获得广泛应用之后,人们就希望能够把 STM 探针作为在纳米世

界中操纵原子和分子的“手”。20世纪90年代初期,IBM的科学家在Ni表面用Xe原子写出“IBM”三个字母,首先展示了在低温下利用STM进行原子操纵的可能性,然后是更复杂的“CO分子人”和更具实际物理含义的人工结构“量子栅栏”的构造成功^[1]。近年来,科学家更关心的是在室温下操纵一些单分子甚至超分子,与单原子操纵相比,单分子操纵要更复杂一些,需要了解和控制分子与分子之间、分子与衬底之间的相互作用,同时,分子的扩散势垒要小于分子内部的各种化学键的强度。

通常有以下几种可能的单分子操纵方式:一是利用STM针尖与吸附在材料表面的分子之间的吸引或排斥作用,使吸附分子在材料表面发生横向移动,具体分类又包括“牵引”、“滑动”、“推动”三种方式;二是通过某些外界作用将吸附分子转移到针尖上,然后移动到新的位置,再将分子沉积在材料表面。1996年科学家实现了在室温下用STM针尖“推动”衬底表面的一个Cu-DTBPP分子,这种分子具有特殊的四“腿”(DTBP基团)结构,针尖顶端被定位于“腿”之间的凹陷部分,使得分子在针尖接近时的排斥作用下较易发生移动,研究者通过这种方法将吸附在Cu(100)表面上呈正方格子排列的六个Cu-DTBPP分子用针尖引导重新排列成正六边形^[2]。相比之下,操纵类似C₆₀这样的球形分子比较困难,因为它们很容易从STM针尖边滑走,为了解决这个问题,Gimzewski将C₆₀分子放置在Cu(100)表面,利用STM针尖让C₆₀分子沿着Cu表面原子晶格形成的台阶做直线运动,高约0.25 nm的原子台阶保证了在操纵过程中C₆₀运动的稳定性。通过这种方法他们构造成功世界上最小的“分子算盘”,利用STM针尖可以来回拨动“算盘珠子”(C₆₀分子)进行运算操作。

1.3 构造新的功能分子和单分子器件

目前,如何控制分子的取向和调整分子的构型,乃至对分子进行“剪裁”和加工,人工制造出新的分子是单分子研究中的重大挑战课题之一。近年来,科学家在构造和组装分子尺度上的机械设备方面取得了不少重要成果,已设计出了类似齿轮、开关、转栅等简单装置的分子器件^[10,11],但其可人工控制的自由度并不大。如果我们能在其中引入并发展STM操纵和组装技术,充分利用STM特有的优势,如可对单分子、原子单独操作,可显示操作过程及结果等,则可有选择地设计出满足我们需要的分子构型,实现更复杂、更具有应用可能性的功能分子器件。

C₆₀分子已经向人们展示了单分子器件的前景

和魅力。IBM的Gimzewski等构造了第一个单分子放大器^[12]。利用STM针尖压迫C₆₀单分子使其变形,从而将其最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO)轨道展宽并移动,造成费米能级附近电子态密度的增加,0.1 nm的变形就使得C₆₀单分子在压力下的非共振隧穿电导增加了两个数量级。这种过程是可逆的,可以把这个体系看成是一种“电力”开关。选取合适的负载电阻,可使这一C₆₀单分子放大器的增益达到5,其开关能耗仅为10⁻⁸J,比现有固体开关电路都要小10⁴倍,且其理想工作频率高达8 THz,和C₆₀笼状结构的第一软模振动频率相当。其原理如图3所示,在下一节将具体说明。近来我们利用C₆₀分子独特笼状结构决定的具有分立的窄的局域态密度分布这一特征,通过将C₆₀分子分别吸附在STM针尖上和蒸发在生长于金表面的有机自组装单分子层膜上,获得了具有显著的和稳定、可重复的负微分电阻效应的隧穿结构(图4)^[13]。这种效应在快速开关、振荡器和锁频电路方面有着广泛的应用。

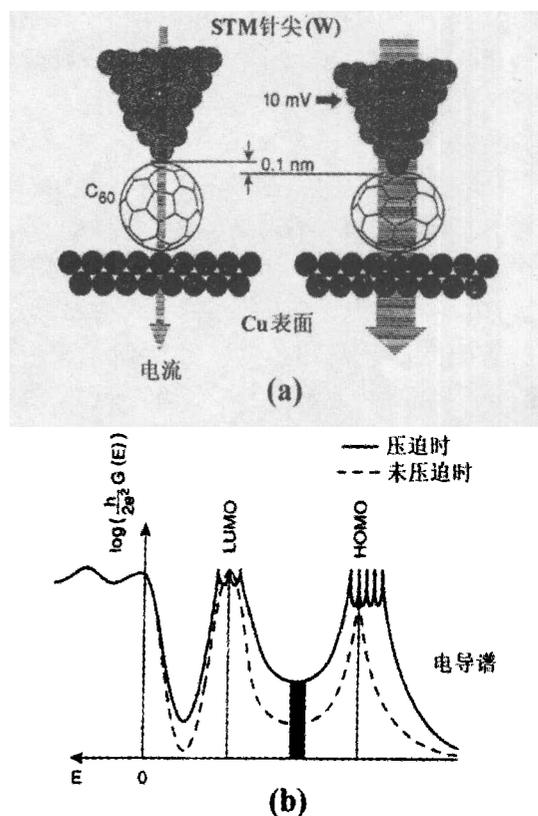


图3 第一个单分子放大器原理图
(a) C₆₀单分子被STM针尖压迫产生的仅0.1nm的变形便能使其VTR电导增加两个数量级;(b)压迫前后的C₆₀分子能态图

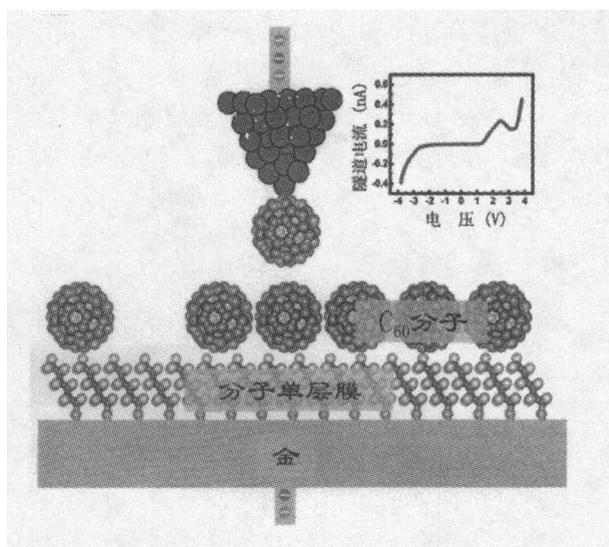


图 4 利用 2 个 C_{60} 分子构造的单分子负微分电阻器件示意图(右上为 $I-V$ 谱)

进一步的发展方向是利用 STM 技术“剪裁”分子乃至合成新的功能分子, IBM 的科学家曾利用 STM 针尖对具有 4 个“叶片”结构的 porphyrin 分子施加一个电压脉冲,将其中一个“叶片”打掉^[12],这个实验表明 STM 实现“分子手术”的可能性。目前的主要困难在于超微制作工具的发展尚不能满足分子组装工艺的需要。

2 单分子的量子电子学特征

2.1 单分子电导

由于扫描探针和纳米尺度自组装技术的发展,目前已经有可能对单分子的电子输运性质进行研究。但在单分子尺度上,有一些问题需要从新角度重新加以考虑,如最简单的测量单分子电导的方法是将分子置于导电衬底和 STM 金属针尖之间,这时应当怎样定义电极与被测分子之间的“接触”? Joachim 等将 STM 针尖放在 C_{60} 分子上方,测量隧穿电流 I 随针尖-分子间距 s 的变化,结果发现在针尖向分子靠近的过程中,对 $\log I(s)$ 线性变化的偏离首先发生在力学接触处,即 van der Waals 力和排斥力的平衡点。随着进一步靠近,针尖对分子的挤压改变了分子的电子态结构,从而使 $\log I(s)$ 的斜率发生第二次改变。而电子学接触被定义为在此时刻,针尖与 C_{60} 分子轨道开始混合的时候。在这样定义好的电子学接触下,他们测得表观电阻为 $54.80 \text{ M}\Omega$ ^[14]。

单分子电子结构的主要特征是 HOMO 和 LUMO 以及它们之间的能隙。在两个电极之间单分子的电

子输运过程分为 2 种:(1)共振隧穿,当所加偏压足够大时,电子可直接隧穿通过 HOMO 或 LUMO 轨道;(2)非共振隧穿,如果所加偏压远小于 HOMO 和 LUMO 之间的能隙,由于分子与衬底的相互作用,造成 HOMO 和 LUMO 能级展宽,电子的隧穿将通过展宽的分子能级尾部,这时的电导由电子透射率来定义,而电子透射率实际上是分子延展金属电极电子波函数的能力。需要指出的是,在两个电极之间单分子的电导,表示的是由量子力学几率所决定的电子从一个电极通过分子隧穿到另一个电极的能力,与电-声子散射所决定的宏观电导有本质上的区别。由于 C_{60} 单分子的非共振隧穿电导是通过分子轨道的展宽面增加费米能级附近的电子态密度而实现的,因此它对外部畸变所引起的杂化和退简都非常敏感。Gimzewski 等构造出的单分子放大器就是利用这一特性实现的^[12]。

2.2 双隧道结中单分子和金属团簇的单电子隧穿效应和相关现象

单电子隧穿效应以及相关的单电子器件是未来依赖于量子特性的纳米器件的基础。对于尺寸为纳米量级的量子点,一个最重要的特征是具有充电能 $E_c = e^2/2C$,其中 C 是量子点的电容,由量子点及周围环境(如电极等)的几何构型所决定。在双隧道结中,当量子点的电容可以小到使得单电子充电能大于热涨落能,并且隧道结的电阻大于电阻量子 h/e^2 时,如果外加偏压 $|V| < e/2C$,隧穿电流受到抑制,就呈现出库仑阻塞现象^[15]。 $I-V$ 谱上一系列的间隔为 e/C 的库仑台阶是单电子隧穿现象的进一步表现,每个台阶对应量子点上增加一个单电子。另一方面,纳米量级尺寸的量子点的能级也是离散分立的,这也必然反映在 $I-V$ 谱上。纳米尺度的金属团簇和单分子都属于量子点,对它们在双隧道结中的单电子隧穿效应以及离散量子能级的影响的研究无疑有助于纳米尺度下充电过程和共振隧穿过程的机理探索。

我们将二维 Au 团簇和被硫醇有机分子包裹的三维 Au 团簇沉积到生长于 Au 衬底的硫醇自组装分子膜表面,STM 针尖定位于 Au 团簇上方就构成了一个典型的双势垒共振隧穿结体系。我们测量了它们的隧道电流谱,发现二维 Au 团簇阻塞宽度与团簇大小的关系表明垂直于二维金属团簇平面方向上介电特性呈非金属性^[16];对于三维 Au 团簇,当尺寸大于 4.6 nm 时, $I-V$ 谱上观察到库仑阻塞和等间隔的库仑台阶,但是当尺寸小到 1 nm 左右时,则同

时观察到库仑阻塞效应和由离散量子能级引起的间隔不同的台阶^[17]。另一方面,我们研究了二维 Au 团簇库仑阻塞宽度(由量子点电容决定)与针尖-团簇间距之间的依赖关系^[18],观察到随着针尖-团簇间距的缩短,电容首先按照经典静电场理论减小,然后又反常地增加(图 5)。综合实验和理论分析,表明这一非经典行为来源于结电极区对隧穿电子的量子力学散射,此时电容值不仅依赖于隧道结的几何参数,同时也与隧穿势垒高度有关,即量子电容效应。该成果第一次从实验上证实了在纳米尺度隧道结中存在量子电容效应。

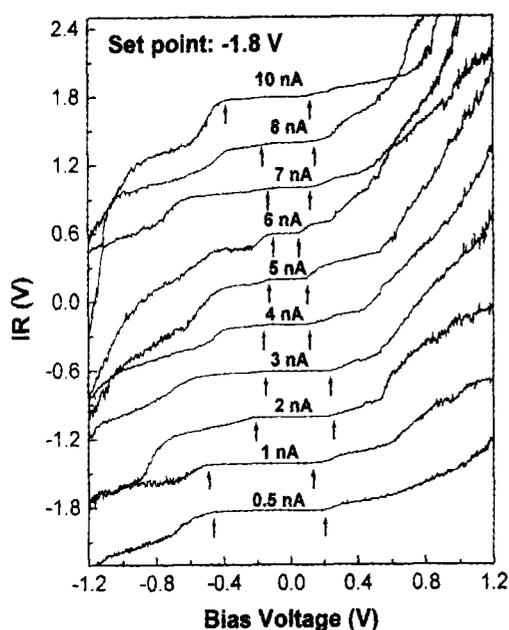


图 5 在双隧道结中二维 Au 团簇的一系列 $I-V$ 谱对应曲线的设定电流在图中已标出,可以看出随着针尖接近样品,由结电容决定的库仑阻塞宽度先减小,后增大

对于 C_{60} 单分子来说,它的直径为 0.8nm,是一个理想的尺寸均一的量子点。如果选择适当的隧道结结构,使得 C_{60} 的分子轨道能级间隔大于 E_c ,同时在外场或外力下由于能级退简并而形成的分裂能级宽度小于 E_c ,就提供了一个难得的同时研究充电过程和共振隧穿过程的体系。以色列 Hebrew 大学的 Porath 等人利用 STM 在液氮温度下研究了 C_{60} 单分子在双隧道结中的 $I-V$ 特性^[19],认为 $I-V$ 谱由库仑阻塞和分子能级间的共振隧穿过程所共同决定,后者由 Jahn-Teller 效应电场引起的分子轨道退简并所形成的能级所决定。他们发现原来的简并能级发生了分裂,所作的理论模拟认为可能是 Jahn-Teller 效应和局域电场的共同作用所致。他们的结果显示库

仑阻塞宽度远小于 C_{60} 单分子的 HOMO-LUMO 间的带隙,并将此解释为能级分裂的影响,但由于 C_{60} 单分子的 HOMO 和 LUMO 轨道都是简并的,能级分裂程度很小,导致的能隙很难小到实验值,更进一步的精确实验研究无疑是需要的。

3 展 望

虽然目前单针尖 STM 对于物理定理研究或构造单分子原理性器件是足够的,但要使分子器件真正达到实用化,必须发明能准确将大量分子按要求组装、排列起来的方法。美国斯坦福大学的研究者已经将 50 个探针的压电电阻传感器等集成组装在一起,组成了可分别执行各自任务的多探针阵列系统,由此可见,科学家发明具有成千上万可独立工作的多探针系统或是能够自动进行分子器件组装的微机器并不是不切实际的科学幻想。另一方面,遵循选键化学原理将激光或同步辐射光源与 STM 结合起来进行“分子手术”也是极具潜力的发展方向。总之,单分子研究将揭示和发现的新效应和新现象将是今后 50 年纳米科技发展的重要基础,而 STM 将在其中发挥巨大作用。

致谢 本工作由国家自然科学基金、中国科学院“九五”重大项目以及香港“求是”基金资助。

参 考 文 献

- [1] Jortner J, Ratner, eds. *Molecular Electronics: A Chemistry for the 21st Century*. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Science, 1997.
- [2] Jung T A et al. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion. *Science*, 1996, **271**:181—184.
- [3] Yakobson B I, Smalley R E. Fullerene nanotubes C1000000 and beyond. *American Scientist*, 1997, **85**:324—337.
- [4] Sautet P. Images of adsorbates with the scanning tunneling microscope: theoretical approaches to the contrast mechanism. *Chem. Rev.*, 1997, **97**:1 097—1 116.
- [5] Tersoff J, Hamann D R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 1985, **31**:805—813.
- [6] Hou J G et al. Identifying molecular orientation of individual C_{60} on a Si (111)-(7×7) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**:3 001—3 004.
- [7] Wang Haiqian et al. Scanning tunneling spectroscopy of individual C_{60} molecules adsorbed on Si(111)-7×7 surface. *Surface Science*, 1999, **442**:L1 024—L1 028.
- [8] Wang Haiqian et al. Orientational configurations of the C_{60} molecules in the 2×2 superlattice on a solid C_{60} (111) surface at low temperature. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**:085 417—085 421.
- [9] Hou J G et al. Topological of two-dimensional C_{60} domains. *Nature*,

- 2001, **409**:304—305.
- [10] Kelly T R, Silva H, Silva R A. Unidirectional rotary motion in a molecular system. *Nature*, 1999, **401**:150—152.
- [11] Koumura N et al. Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature*, 1999, **401**:152—155.
- [12] Gimzewski J K. Molecules, nanophysics and nanoelectronics. *Physics World*, 1998, **11**(6):29—33.
- [13] Zeng Changgan et al. Negative differential-resistance device involving two C₆₀ molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**:3 595—3 597.
- [14] Joachim C et al. Electronic transparency of a single C₆₀ molecule. *Physical Review Letters*, 1995, **74**:2 102—2 105.
- [15] Grabert H, Devoret M H, eds. *Single Charge Tunneling*, NATO ASI Series. New York: Plenum, 1991.
- [16] Wang Bing et al. Single-electron tunneling study of two-dimensional gold clusters. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**:1 179—1 181.
- [17] Wang Bing et al. Tunable single-electron tunneling behavior of ligand-stabilized gold particles on self-assembled monolayers. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**:035 403—035 409.
- [18] Hou J G et al. Nonclassical behavior in the capacitance of a nanojunction. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**: 5 321—5 324.
- [19] Porath D et al. Tunneling spectroscopy of isolated C₆₀ molecules in the presence of charging effects. *Physical Review B*, 1997, **56**: 9 829—9 833.

THE ADVANCE OF CHARACTERIZATION AND MANIPULATION OF SINGLE MOLECULES BY A SCANNING TUNNELING MICROSCOPE

Hou Jianguo Li Bin

(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Anhui, Hefei 230026*)

Abstract Scanning tunneling microscopy can detect local spatial and electronic structure of material surface with atom-scale resolution, and has strong maneuverability. It has greatly improved our ability of characterizing the structures of single molecules, studying the physical and chemical properties of single molecules, and even manipulating them for constructing new nano-scale apparatus. Here we introduce recent advance on characterization and manipulation of single molecules by scanning tunneling microscope, discuss some special phenomena and effects in single molecule scale, and illuminate opportunities and challenges to physics and other subjects offered by single molecules study.

Key words single molecules, scanning tunneling microscope, manipulation of single molecules, single molecules apparatus, single electron tunneling effect

启 事

本刊 2001 年第 3 期在“科学论坛”栏目中所发表“谈学术期刊影响因子的正确使用”一文为我委高瑞平同志根据 M. Amin 和 M. Mabe 的

文章编译,并非高本人原作。特此说明并向读者致歉。

本刊编辑部