

逐步走近构建和创造全新物质

——通过单分子选键化学控制单个分子磁性^{*}

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 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。该成果发表在 *Science* 上,审稿人给予高度评价,并邀请美国专家撰写专文介绍和评述该成果。

关键词 扫描隧道显微术,单分子,选键化学,钴酞菁,磁性

长期以来,人类的科学研究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。在物质科学研究中,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,因此在原子和分子的尺度上对物质的研究成为整个物质科学研究的重要基础性领域,在这一领域中的进展和发现都有可能对物质科学研究产生深远和重大的影响。

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^[1,2]。这一划时代的发明使得人类认识微观世界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组成——单个的原子和分子。在此之后,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,并使得许多宏观

方法无法解释或存在争议的问题得到澄清,对现代纳米科技的开拓和发展起到了积极的促进作用。

近年来,扫描隧道显微镜在单分子科学领域逐渐显示出其强大的能力。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单个原子和分子的操纵^[3]。W. Ho等利用扫描隧道显微镜探针对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,并使用测定特定化学键的振动谱等方法确认和研究产物分子^[4,5]。这些研究结果展示了利用扫描隧道显微镜实施“单分子手术”这一崭新方法的巨大潜力,但数年来,下一步的目标,即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。

磁性是物质最重要的物理性质之一。从古代的指南针到今天飞速发展的信息科学,磁性被广泛地应用于社会生活的各个领域。在过去的50年中,为了实现更大容量的信息存储和集成度更高的电子器件,人们制备和研究的

^{*} 收稿日期:2005年10月20日

凝聚态磁性物体,从块体的磁铁到薄膜,纳米晶、团簇、一直缩小到少量或单个的原子和分子。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属性,不仅可以更深入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。

在国家“973”计划前沿固态量子结构与量子器件项目课题、国家自然科学基金委员会创新研究群体、中科院知识创新工程和中国科技大学“985”及“211”工程建设的支持下,我们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,有关研究成果发表在2005年9月2日出版的 *science* 上^[6]。

在该研究成果中,我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,如人体内的血红素、植物体内的叶绿素(功能单元分别为铁卟啉和镁卟啉)等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应用与研究价值。我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属表面上,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,我们发现,通过针尖对分子施加特定能量和电流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8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(图1b)。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2)。这一现象表明脱氢后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。

该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。

图1 a 钴酞菁分子的结构示意图。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

图2 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。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

论文审稿人对此成果给予高度评价,他们认为:“该实验数据极好,结果新颖,分析也出色,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”。

science 在同期“本周科学”栏目中以“切割与耦合”为题对本文作介绍;并在“透视”栏目中邀请相关领域的美国科学家 M. F. Crommie 以“调控单分子磁性”为题撰写专文介绍和评价这一研究成果^[7],该作者认为:“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内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控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进行调控,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:“这个实验漂亮地完备了(单分子)输运性质的测量,因为他们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”为题对该项成果做了报道。

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。通过这种“由下而上”

的思想,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。该项成果演示了利用扫描隧道显微镜对单分子化学键操纵,可以实现单个分子和原子中的磁性质调控。

目前人们对原子分子尺度下的物质各种性质的了解和认识仍然相当有限,有待我们去进一步探索和创新。相信在不久的将来,更多的各种新方法的发明和发展将使得人类可以更自由地制造特殊结构和实现特定功能,并最终能够按“由下而上”的理念构建和创造全新物质,使人类改造世界的能力得到极大的提高。

主要参考文献

- 1 Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40 (2): 178-180.
- 2 Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49 (1): 57-61.
- 3 D M Eigler, E K Schweize. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 1990, 344 (6 266): 524-526.
- 4 Lee H J, Ho W. Vibrational analysis of single molecule chemistry: ethylene dehydrogenation on Ni(110). *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(37): 8 479-8 485.
- 5 Ho W. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117 (24): 11 033.
- 6 Zhao A, Li Q, Chen L *et al.* Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 2005, 309:1 542-1 544.
- 7 Crommie M F. Manipulating magnetism in a single molecule. *Science*, 2005, 309:1 501-1 502.

Manipulating Magnetism in a Single Molecule

Jian Guo Hou

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

We report the magnetic moment of a single adsorbed magnetic atom can be manipulated by altering its chemical environment. Using a scanning tunneling microscope (STM) as a probe, we observed no Kondo effects when cobalt phthalocyanine (CoPc) was adsorbed on the (111) surface of gold. However, when we used the STM tip to dehydrogenate the Pc ligand, the local magnetic moment of the Co ion was recovered, and it interacted with surface Au electrons to produce a Kondo effect with a high Kondo temperature.

Keywords Scanning tunneling microscopy, single molecules, bond selective chemistry, cobalt phthalocyanine, magnetic property

侯建国 男,中国科学院院士,第三世界科学院院士,中国科学技术大学副校长,合肥微尺度物质科学国家实验室常务副主任,教授,博士生导师。1959年出生于福建。1989年获中国科学技术大学博士学位。长期从事物理化学领域的研究工作,特别是在利用高分辨率扫描隧道显微镜研究单分子特征和操纵方面取得了一系列成果。现任中国真空学会理事长,中国物理学会常务理事,中国材料研究学会理事,中国表面物理学会副主任委员;并同时担任多个国际学术刊物的编委和责任编辑。曾获国家杰出青年科学基金奖、中科院院长研究基金奖、中科院和安徽省自然科学奖一等奖、香港求是基金会“杰出青年学者奖”、中国分析测试协会 CAIA 奖特等奖、海外华人物理学会“亚洲成就奖”等多项奖励。在 *Nature*、*Science*、*J. of Amer. Chem. Soc.*、*Phys. Rev. lett.* 等杂志上发表学术论文 100 余篇,获得授权发明专利 4 项。