

Au(111)表面吸附单个八乙基钴卟啉分子的电子态和输运性质调控

李竞成 赵爱迪 王兵

Controlling the electronic states and transport properties of single cobalt(II)octaethylporphyrin molecule adsorbed on Au(111) surface

Li Jing-Cheng Zhao Ai-Di Wang Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 076803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.076803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氢原子吸附对金表面金属酞菁分子的吸附位置、自旋和手征性的调控

Tuning the spin, chirality, and adsorption site of metal-phthalocyanine on Au(111) surface with hydrogen atoms

物理学报.2015, 64(7): 076802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076802>

共轭聚合物中链内无序效应对极化子输运的影响

Effects of intrachain disorder on polaron transport in conjugated polymer

物理学报.2013, 62(16): 167202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167202>

InGaAs 薄膜表面的粗糙化过程

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface

物理学报.2013, 62(3): 036802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036802>

表面效应对 Li 掺杂的 ZnO 薄膜材料 p 型电导的影响

The surface effect on the p-type conductivity of Li-doped ZnO film

物理学报.2012, 61(15): 157301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157301>

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2×1 表面生长的 STM 研究

STM study of growth of manganese silicide thin films on a Si(100)-2×1 surface

物理学报.2012, 61(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.066801>

专题: 表面低维结构的电子态调控

Au(111) 表面吸附单个八乙基钴卟啉分子的电子态和输运性质调控*

李竟成¹⁾²⁾ 赵爱迪^{1)†} 王兵¹⁾

1) (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)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2015年1月12日收到; 2015年1月24日收到修改稿)

通过低温超高真空扫描隧道显微镜及其谱学方法研究并展示了分子配体在调控表面吸附的单个八乙基钴卟啉 (CoOEP) 分子的电子态和输运性质中的重要作用. 通过单分子剪裁可以脱去该分子外围的甲基, 并在中心钴原子的微分电导谱中观察测到 d 轨道共振到近藤共振的演变. 实验结果结合第一性原理的理论计算研究表明, 在脱去甲基前后中心钴原子的化学环境和磁矩均未发生显著变化, 这一演变可以通过一个简化模型来阐释并被归结为脱去甲基后分子配体与衬底成键改变了体系隧穿参数所导致. 此外, 实验结果表明 CoOEP 分子配体的输运性质可受到分子间距离和范德华相互作用的显著调控. 在 CoOEP 低聚体中位于分子之间的乙基被抬高, 同时在其微分电导谱中 0—0.8 V 区域内新出现一个强的共振峰. 这一新的共振峰表现出等间距的多峰细节, 其峰间距与卟啉环和乙基之间的 C—C 键伸缩模式能量符合. 这一新共振峰的出现被归结为由于分子局部与衬底耦合减弱形成双结隧穿体系所导致的振子态隧穿峰.

关键词: 扫描隧道显微学, 单分子, 近藤效应, 振子态

PACS: 68.37.Ef, 72.10.Fk, 73.20.Hb, 63.22.-m

DOI: 10.7498/aps.64.076803

1 引言

分子是实现特定功能的最小物质单元, 单个分子及团簇由少量数目的原子所构成, 其本质上是量子力学的, 并且由于维度、尺寸等的限制, 使其表现出各种新颖的量子效应. 在单分子尺度上研究分子的电子态、自旋态和输运行为将为实现基于分子的自旋电子器件、磁存储和量子信息等提供科学依据和研究基础. 扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 由于提供了对表面及其吸附体系的原子级空间分辨率以及强大的实空间操纵能力, 成为探测单分子及团簇并实现其结构调控的有力工具. 卟啉和酞菁是一类重要的分子家族, 其在生命科学、光电器件等领域有着重要的应

用和科学研究价值. 这一类分子为平面大环结构, 其中心可以嵌入单个金属原子从而有效调控分子的光学、电子学和自旋性质. 近年来, 利用扫描隧道显微学方法研究金属卟啉和金属酞菁分子吸附在表面上的自旋态调控和电子输运等行为得到了广泛关注, 并取得了很多重要的研究进展^[1-17]. 之前的研究已经表明, 酞菁和卟啉分子的电子态、自旋态和磁性与其所吸附的衬底的相互作用密切相关^[4-6,8-11]. 这些研究主要关注于分子中心金属原子, 选择不同的金属原子和调制分子中心金属原子与衬底的相互作用被利用成为调控分子电子态与自旋态的重要手段. 而实际上分子配体可以通过化学手段修饰丰富多样的基团, 理论上应可以提供更丰富和更强的调控能力. 然而迄今为止, 分子

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB921400)、国家自然科学基金 (批准号: 11074236, 21473174, 51132007) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B类) (批准号: KJCX2-EW-J02, XDB01020100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: adzha@ustc.edu.cn

配体在分子电子态和电子输运性质调控中的作用的实验和理论研究都还十分有限.

在本项研究中,我们将展示分子配体外围基团对于分子的电子态和电子输运行为的重要调制作用. 我们选择八乙基钴卟啉(cobalt(II)octaethylporphyrin, CoOEP)分子作为研究对象. 这一分子由卟啉配体和中心镶嵌的单个钴原子构成,其配体外围的八个碳原子连有八个乙基基团. 我们的研究表明,通过调控分子配体外围的乙基可以有有效的调控分子的电子态和自旋电子输运行为. 首先,我们发现通过单分子选键化学的方法可以有效地使配体外围的乙基解离脱去甲基,并与衬底成键. 在依次脱去外围的甲基后,分子中心钴原子在费米面附近的电子态发生了显著的变化,逐渐从典型的d电子态演变到典型的近藤效应. 然而实验结果和理论计算表明,脱去甲基的CoOEP分子中心钴原子与Au衬底的距离及其磁矩都没有发生明显变化,因此,我们利用一个简单模型将此处近藤效应的产生和演变归结于分子配体与衬底成键导致隧穿参数发生改变从而控制了近藤效应的产生条件. 其次,我们发现在紧密聚合的 C_2 对称的CoOEP二聚体和 C_3 对称的三聚体中,与邻近分子相邻的乙基的表现高度增大了约 0.4 \AA ,表明这些乙基由于分子间相互作用被显著抬高,而非紧密聚合的低聚体则没有显著变化. 而与此同时,在这些乙基上测量的隧穿谱的费米面以上 $0-0.8 \text{ eV}$ 之间新出现一个显著的共振峰. 更高分辨的隧穿谱表明这一新的共振峰由多个等间距的共振峰构成,这是典型的振子态隧穿峰的表现,其峰间距能量差恰好与乙基和卟啉环连接的C—C键的伸缩模式能量相符. 我们认为在这些乙基中,由于乙基被抬高导致分子局部从强耦合的单结隧穿区域进入较弱耦合的双结隧穿区域,从而使其在费米面上方出现新的振子态隧穿峰. 我们的这些研究表明表面吸附的单分子中分子配体同样对于调控分子电子态和电子输运起重要作用.

2 实验过程

实验是在低温超高真空扫描隧道显微镜(LT-UHV-STM, Omicron GmbH)中进行的,本底压强维持在 $3 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$). 测量时使用的是经过电化学腐蚀的W针尖(good-fellow),该W针尖在扫描前经过真空氩离子束轰击以使其表面洁净. 实验所用的Au衬底是在云

母表面沉积的金膜,并在真空腔中用能量为 1 kV 的氩离子束轰击,再在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火,以得到洁净和原子级平整的Au(111)表面. 钼坩埚里的CoOEP分子粉末(Sigma-Aldrich,纯度97%)首先在超高真空腔体里长时间加热去气,然后通过热蒸发沉积到正对坩埚的金膜上,得到分子覆盖度约为0.02单层(单层定义为分子紧密排列铺满整个表面)的样品,然后样品被转移到扫描腔. 在采集STM图像和 dI/dV 微分电导谱(STS)时,样品温度维持在 5 K . STM图像为恒流模式下得到,STS谱通过锁相放大器施加幅度为 5 mV 、频率为 500 Hz 的调制信号得到. CoOEP分子外围甲基的剪裁是通过将针尖悬于分子上方施加 $+3.5 \text{ V}$ 的样品偏压脉冲实现的,这一方法已经被成功地用于多种分子内部的化学键剪裁^[4,18]. 为了更好的分析和理解实验结果,我们对吸附于Au(111)表面的CoOEP和去甲基后的CoOEP做了第一性原理的计算. 我们用slab模型来考虑这一吸附体系,考虑了3层Au原子的衬底,具体的理论计算方法与我们之前类似体系所采用的一致^[4].

3 结果与讨论

3.1 分子中心钴原子近藤效应的调控

图1(a)和(b)展示了CoOEP分子沉积到表面的STM图像. CoOEP分子的结构示意图见图1(c),中心的Co原子通过配位键跟卟啉环内的N原子成键,卟啉环外侧的8个H原子被8个乙基所取代,文中后面涉及的分子外围的碳原子分别标记为 C_P , C_B 和 C_A . 当CoOEP分子沉积到Au(111)表面后,有些CoOEP分子聚集在一起形成二聚体或多聚体,但也有相当一部分单个的CoOEP分子散落在Au(111)表面上(图1(a)). 单个的CoOEP分子倾向于吸附在Au(111)重构表面的拐角点或者是fcc面上. 由于CoOEP分子具有 C_{4V} 对称性,而重构后的Au(111)表面fcc区域若只考虑第一层Au原子是具有 C_{3V} 对称性的六角密堆结构,对称性的不匹配导致CoOEP分子在Au(111)表面有不同的取向. 图1(b)给出了单个CoOEP分子的特写形貌像,这个特写形貌像上分子外围有明显的8个亮点,这应该对应于CoOEP分子的8个乙基,这说明CoOEP分子是水平吸附到Au(111)表面的,而CoOEP分子的8个乙基则在Au(111)表面上立起来.

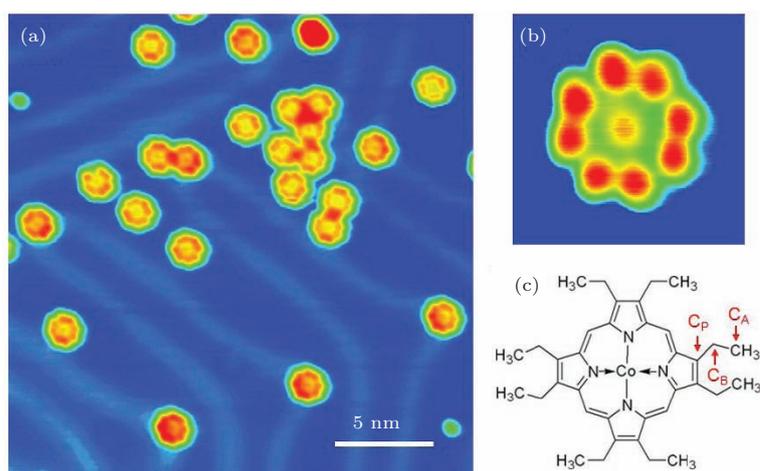


图1 (a) 沉积到 Au(111) 表面的 CoOEP 分子的 STM 形貌像 (扫描参数: +1.2 V, 0.4 nA); (b) 单个 CoOEP 分子的 STM 形貌像 (扫描参数: -0.9 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 3 nm × 3 nm); (c) CoOEP 分子的结构示意图

图 2 中显示了通过分子剪裁来调控 CoOEP 分子的近藤效应的过程. 在剪裁之前, 吸附在 Au(111) 表面的 CoOEP 分子没有观测到近藤效应, 如图 2(e) 中的谱 a 所示. 其 dI/dV 谱的费米面以下 50 mV 处存在一个半高全宽为 240 mV 的共振峰, 我们认为这一共振峰起源于中心 Co 原子的 d_z^2 轨道与金属衬底的杂化, 与吸附于 Au(111) 表面的钴酞菁 (CoPc) 分子类似^[4]. 由于 CoOEP 分子外围是 8 个乙基, 而且乙基伸出的方向是背离 Au(111) 表面的, 所以传导电子与中心 Co 原子的相互作用来源于它们之间的直接耦合, 与配体基本上无关. 在实验中, 我们通过 STM 针尖在 CoOEP 分子的瓣上施加 +3.5 V 的电子脉冲以切割掉部分基团, 从而使配体与 Au(111) 成键. 这种利用针尖电压脉冲的方法有可能使得局部的 C—C 键或 C—H 键断裂. 同时由于 CoOEP 分子整体是大 π 键且相邻乙基的距离很近, 所以一次脉冲可以不止切割掉一个甲基. 图 2(a)—(d) 给出了施加 3 次脉冲前后的 STM 形貌像. 在图 2(d) 形貌像上我们可以看到, 切割后的 CoOEP 分子外围的八个亮点已经全部消失, 可以说明 CoOEP 分子的甲基被全部剪裁脱去. 如果甲基没有被脱去, 那么 STM 图像上应该仍然能看到亮点, 因此我们认为实验中脱去的确实是甲基而不是仅脱去其中某些氢原子, 同时, 第一性原理计算给出吸附于 Au(111) 表面的乙基内的 $C_A—C_B$ 键 (图 1(c)) 键长为 1.52 Å, 而乙基和卟啉环之间的 $C_P—C_B$ 键键长为 1.48 Å, 表明 $C_A—C_B$ 键比 $C_P—C_B$ 键更容易断裂, 这也进一步验证了实验中确实脱去的是甲基. 图 2(e) 给出了在切割甲基过程中的中心 Co 原子的 dI/dV 谱的变化,

图 2(f) 为中心 Co 原子的表观高度变化. 可以看到, 当甲基被逐步切割掉的过程中, 中心 Co 原子 d_z^2 轨道与金属衬底的杂化也被逐步改变, 导致了 d_z^2 轨道与金属衬底的杂化展宽所形成的共振隧穿峰逐步变窄和不对称, 并最终演化成甲基被完全切割掉之后的近藤共振峰. 为了验证这是一个近藤共振峰, 而不是其他因素导致的费米面零偏压反常共振, 我们也对这一共振峰进行了变温实验, 图 2(g) 给出了不同温度下的 dI/dV 谱线. 我们将不同温度下的近藤共振峰使用法诺线形来拟合得到共振宽度, 如图 2(h) 所示. 我们可以看到, 随着温度从 5 K 增加到 35 K, 这一共振峰的峰宽明显增加, 这与近藤效应的模型相符合. 用如下公式拟合峰宽随温度变化曲线可以得到体系的近藤温度 T_K ^[4,8]:

$$\Gamma = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2}, \quad (1)$$

其中 Γ 为峰宽, k_B 为波尔兹曼常数. 拟合曲线给出脱甲基后 CoOEP 分子中心 Co 原子的近藤温度 T_K 约 82 K. 我们也同时对位于 Au(111) 表面重构拐角处的 CoOEP 分子做了同样的剪裁, 在剪裁后的分子中心测得的 dI/dV 谱中同样出现显著的近藤效应, 且其峰形与峰宽与 fcc 表面上的剪裁后分子一致, 表明剪裁后分子中心的近藤效应与分子在表面的吸附位置无明显关系.

为了更好的阐释实验结果, 我们分别对完好的 CoOEP 分子和脱去八个甲基后的 CoOEP 分子进行了第一性原理的理论计算和模拟. 图 3 给出了优化后的结构模型. 理论模拟结果显示, CoOEP 分子中心的 Co 原子吸附在 Au(111) 的中心空位上 (hollow sites), 且分子外围的八个乙基均向面外立

起, 与图1中得到的STM实验结果符合. 而脱掉甲基后的d-CoOEP分子与完好的CoOEP分子相比, 中心Co原子仅被稍稍抬高了约0.15 Å, 而由于甲基被剪切, 剩下自由C键可跟衬底成键, 从而导致CoOEP的外环稍微向下弯曲. 这与实验测

得的形貌像和表观高度变化幅度十分一致. 同时我们的理论计算结果表明, 自由吸附在Au(111)表面的CoOEP分子中心Co原子的磁矩是 $0.5 \mu_B$, 而脱去甲基后的d-CoOEP分子的Co原子的磁矩是 $0.6 \mu_B$, 并无显著改变.

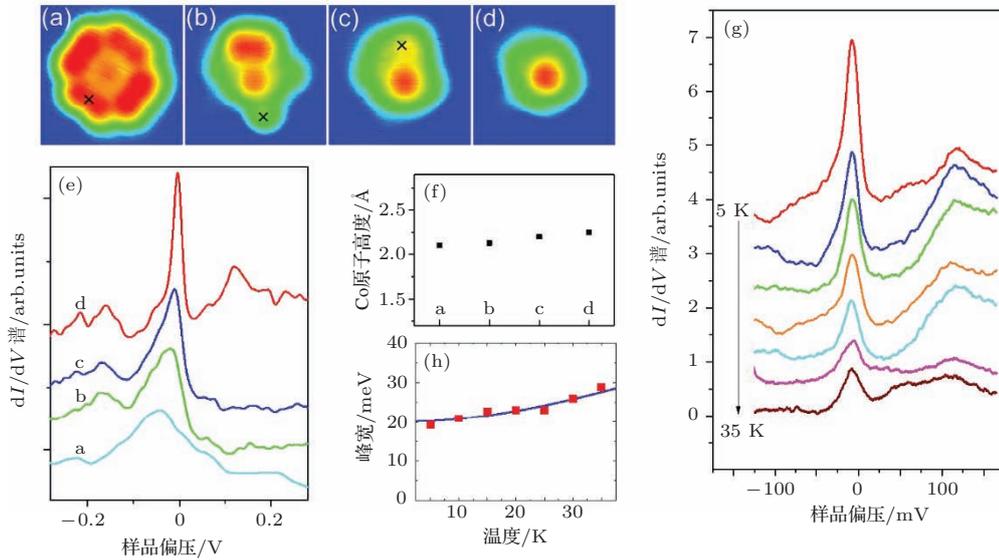


图2 (a)—(d) STM 针尖诱导的脱甲基过程 (在图中的“x”位置上依次施加了 +3.5 V 的脉冲, 脉冲时间为 100 ms, 图像扫描参数均为: +1.2 V, 0.4 nA, 2.5 nm × 2.5 nm); (e) 在 (a)—(d) 中心 Co 原子上测量得到的 dI/dV 谱 (−50 mV 处的峰逐渐演变成位于费米面的尖锐的共振, 这是近藤效应的典型表现); (f) 在 (a)—(d) 中心 Co 原子上的高度变化; (g) 展示了脱甲基后的 CoOEP 分子中心近藤共振峰随温度从 5 K 升到 35 K 的变化 (表现出典型的近藤效应行为); (h) 不同温度下的近藤峰用法诺拟合得到的宽度以及通过 (1) 式拟合得到的曲线 (拟合给出 $T_K \sim 82$ K)

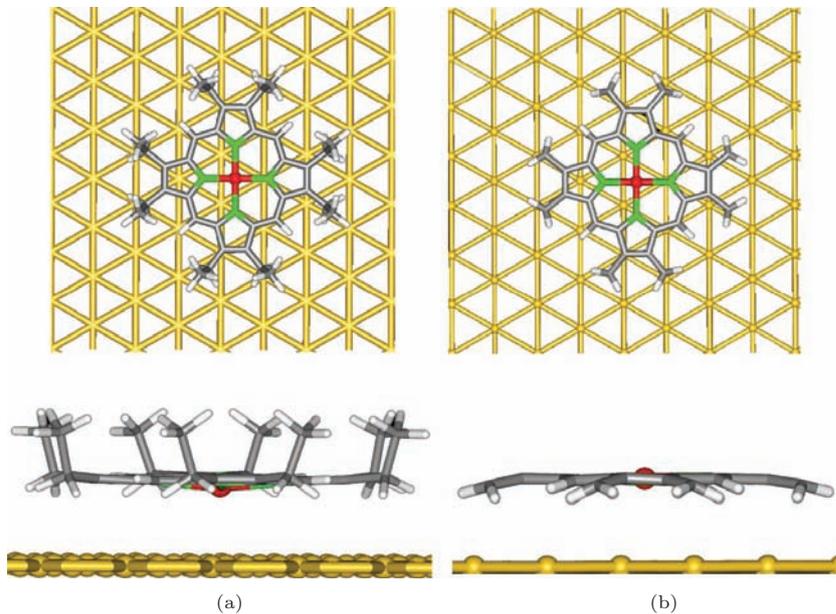


图3 (a) 第一性原理模拟的 Au(111) 表面单个 CoOEP 分子的吸附模型示意图 (上图是俯视图, 下图是侧视图); (b) 切掉甲基后的 d-CoOEP 分子的吸附模型示意图 (上图是俯视图, 下图是侧视图)

从上述实验和理论结果我们可以看到, 虽然同样是分子剪裁使得近藤效应出现, 但脱甲基前后的 CoOEP 与作者之前所研究过的脱氢前后的

CoPc 的性质均有显著的不同. 在 CoPc 脱氢的例子中, 脱氢后的钴酞菁分子也显示了近藤峰, 但不同的是, 自由吸附的 CoPc 分子在 Au(111) 表面没

有磁性, 而脱氢后的 CoPc 中心 Co 原子的磁矩是 $1.03 \mu_B$, 分子发生强烈形变使其中心 Co 原子的高度也显著升高了 0.8 \AA . 所以中心 Co 原子处近藤峰的出现源于 Co 原子磁性的恢复, 而磁性的恢复则是由于原子与衬底之间间距的显著增加^[4]. 而在这里, 吸附于 Au(111) 表面的 CoOEP 分子原本就具有 $0.5 \mu_B$ 磁矩, 但却未观测到近藤效应; 脱去甲基后的分子也未发生强烈形变, 其中心 Co 原子与 Au 衬底间距仅增加了 0.15 \AA , 而此时却观测到近藤效应. 考虑到 Co 原子的局域化学环境并未发生显著变化, 而其自旋电子输运行为却随着甲基的依次脱去发生显著改变, 这说明近藤效应的出现应主要起源于脱去甲基后分子配体外围与衬底的成键.

为理解 CoOEP 分子脱甲基前后的自旋电子输运行为的差异, 我们拟采用一个简单的模型来定性解释实验现象^[19,20]. 我们知道近藤效应源于局域磁性杂质的自旋和传导电子的耦合作用^[21], 在低温下近藤效应会导致磁性杂质局域态密度的费米面附近出现尖锐的共振峰^[22]. 对于含有磁性金属卟啉或酞菁分子, 其吸附在金属衬底表面上的近藤效应由两方面的因素共同决定, 一是中心金属原子的自旋直接与传导电子耦合, 二是中心金属原子的自旋通过配体与传导电子耦合. 这里分子配体可视为四个瓣与 Co 原子相连, 因此可以简化成原子轨道模型并通过如下的哈密顿量 u 来描述这一体系^[19,20]:

$$\hat{H} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{(ij);\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U n_{Co\uparrow} n_{Co\downarrow}, \quad (2)$$

其中 $c_{i\sigma}^\dagger$ 是位置 i 处自旋为 σ (自旋向上或向下) 的电子产生算符, $n_{Co\sigma}$ 是 Co 原子的占据数算符; ϵ_i 为原子轨道能量, U 是在 Co 原子上的库仑排斥能; t 代表跳跃矩阵元: $t_{Co,t}$ (Co 原子/STM 针尖), $t_{Co,Au}$ (Co 原子/Au 衬底), $t_{Co,l}$ (Co/分子瓣), $t_{l,l}$ (瓣间跳跃), $t_{l,Au}$ (分子瓣/Au 衬底), $t_{t,l}$ (针尖/分子瓣). 在这一模型框架下, 近藤效应的出现和宽度都受到这些跳跃矩阵元的调制. 在我们的实验中, 当我们逐步剪裁掉外围的甲基时, 实验上得到的表观高度和第一性原理给出的计算结果都表明 Co 原子和 Au 衬底之间的相互作用变化较小, 而在恒高扫描模式下, Co 原子和针尖相互作用无变化, 分子形变很小也表明针尖和瓣的相互作用也变化较小. 而我们知道, 瓣和衬底之间相互作用由于甲基的脱去产

生悬挂键从而发生较大变化, 因此我们认为瓣和衬底之间的跳跃矩阵元 $t_{l,Au}$ 发生了显著改变, 同时瓣和瓣之间的耦合 $t_{l,l}$ 也随着甲基的依次脱去从零逐渐增强, 这两个因素共同决定了近藤效应的产生和宽度变化, 也可以用于定性解释实验得到的从 d 轨道共振到近藤效应的演变. 这里与我们之前所做的 CoPc 在 Au 上脱氢的实验不同的是, 这里 Co 原子的磁矩并未发生明显变化, 而 CoPc 在 Au 上脱氢则是磁矩从完全淬灭恢复至约 $1 \mu_B$, 因此在 CoPc 脱氢实验中的近藤效应产生是一个突然的过程, 只有当分子完全形变隆起才会产生近藤效应, 而这里 CoOEP 脱甲基的实验中近藤效应的出现则是一个演变过程.

3.2 分子配体电子态和输运性质的调控

在这一部分中我们将展示在同一分子体系中分子间弱的相互作用是如何显著影响分子内局域的电子输运行为的. 在同一个样品中, 我们可以看到除了单个的分散的 CoOEP 分子外, 还常见几个 CoOEP 分子形成的低聚体, 如图 4(a) 所示. 在仔细观察这些低聚体的扫描隧道图像时, 我们发现这些低聚体中与其他分子相邻的乙基往往会变得更亮. 譬如, 图 4(b) 和 (c) 所示的 C_2 对称性和 C_3 对称性的二聚体和三聚体中可以明显看到分子之间区域的乙基比其他乙基要高出很多. 图 4(d) 中我们选择了一个五聚体, 其由一个 C_3 三聚体和一个 C_2 二聚体构成, 通过侧向的轮廓线我们可以看到这两种乙基的高度差约为 0.4 \AA . 而分子本身的高度约 2 \AA , 因此这个高度差对于表面吸附的 CoOEP 分子来说是异乎寻常的大. 我们知道恒流模式下得到的 STM 图像上的高度差来源于分子真实的几何高度起伏和电子态密度不同导致的表观高度差. 通过 -2 V 到 2 V 之间不同偏压的扫描, 我们发现所有偏压下分子之间的乙基都较其他乙基高, 高度差在 $0.3\text{--}0.45 \text{ \AA}$ 之间仅随偏压略有不同, 因此可以排除电子态密度导致的表观高度差异, 可以判断实验中观测到的这一高度差来源于分子之间的乙基的真实高度变化, 也即分子间乙基由于受到分子间相互作用而抬高. 我们同时发现, 在非紧密聚合的三聚体中分子之间乙基的高度变化较小, 这也进一步验证了这些高亮的乙基是在分子聚合物中受到分子间相互作用的影响被抬高的.

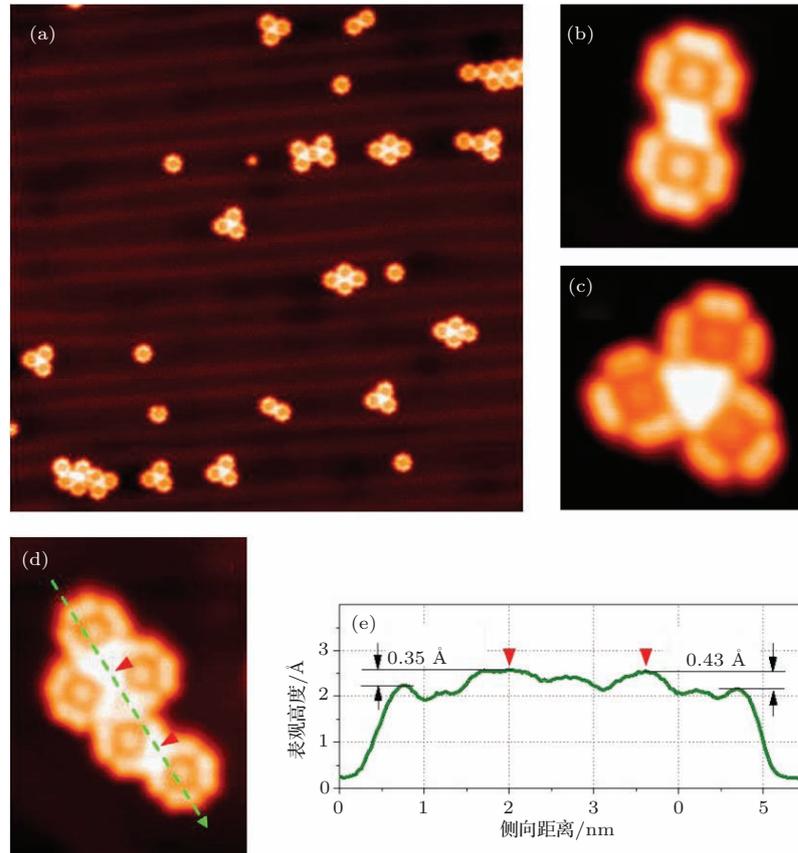


图4 (a) Au(111)表面吸附的CoOEP单分子和低聚体(扫描参数: +1.2 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 50 nm × 50 nm); (b), (c)分别为C₂对称性的CoOEP二聚体和C₃对称性的CoOEP三聚体, 其分子之间的乙基明显高于其他乙基(扫描参数: -0.3 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 3.6 nm × 3.6 nm); (d)一个包含一个C₃三聚体和一个C₂二聚体的CoOEP五聚体的STM图像(扫描参数: -0.3 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 3.5 nm × 3.5 nm); (e)沿着(d)图中虚线方向的高度轮廓线, 可以看到分子间乙基比其他乙基高出约0.4 Å

进一步的扫描隧道谱研究则给出了更让人惊奇的结果: 相比较其他乙基, 在这些低聚体的分子间抬高的乙基处, 我们发现其扫描隧道谱中0—0.8 V之间新出现了一个十分显著的共振峰. 图5(a)展示了一个CoOEP六聚体, 可以看成由两个C₃对称性的三聚体组合而成. 图5(b)给出了三个不同位置的乙基上所得到的dI/dV微分电导谱. 我们可以看到位置1的乙基上的dI/dV谱在0—0.8 V之间是完全平坦的没有任何共振存在; 在位置2, 即非紧密聚合的三聚体之间的乙基上的dI/dV谱则出现了新的共振峰, 但峰的强度较小; 而在位置3, 也即紧密聚合的三聚体中间的乙基上的dI/dV谱则出现了很强的新的共振峰, 这表明共振峰随着分子间距离的减少而显著增强. 仅仅是分子通过范德华力排列到一起即使分子局域电子输运性质发生如此强烈的变化, 这是十分不同寻常的, 据我们所知还未有类似的报道.

按照目前的知识我们知道要令分子的电子态

和输运行为发生改变有几种可能, 一是与其他分子或原子发生较强的相互作用, 如电荷转移或化学键合^[16]; 二是分子自身发生了化学反应或化学性质变化, 从而改变了局域电子态密度; 三是分子与衬底电极之间的接触和耦合发生变化, 导致分子局域电子态和输运行为改变. 对于第一点, CoOEP分子外围由乙基包裹, 乙基是相对惰性的饱和基团, 所以在本文所示的CoOEP低聚体中分子间相互作用为很弱的范德华力, 这一可能性可以被排除; 对于第二点, 从谱中我们可以看到, 高亮乙基处的CoOEP分子的轨道能级和其他乙基相比并未发生变化, 分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能量位置和峰形都未发生明显改变, 表明CoOEP分子没有发生任何化学性质改变. 因此, 我们认为实验中观测到的新的共振峰的出现, 很有可能是由于乙基被抬高所导致的局域分子输运性质的改变. 那么乙基抬高是如何影响分子的局域电子输运的呢? 通过对这一

共振峰的进一步分析, 我们发现, 在更高分辨率的 dI/dV 谱中, 这一共振峰显示出多峰的细节, 而且这些峰之间是等间距的, 如图 5(c) 所示. 我们用多个高斯峰拟合可以得到其峰间距为 137 ± 8 mV. 这一多峰的精细结构不可能是由等间距的电子能级导致的, 且峰间距处于分子振动能级范围之内. 因此, 我们认为这一新的共振峰很可能是由分子的振子所导致的隧穿峰^[2]. 我们没有查阅到 CoOEP 的振动模式和能量, 但文献给出 NiOEP 的振动谱显示^[23], NiOEP 配体上的 C_P-C_B 键 (C_P 为卟啉外围连接乙基的碳原子, C_B 为乙基碳原子) 的伸缩模式的振子能量处于 $1000-1150$ cm^{-1} 范围内, 也即 $124-143$ meV, 考虑到 Ni 原子与 Co 原子的原子质量相近, 且这一振动模式处于 OEP 外围受中心原子影响很小, CoOEP 与 NiOEP 的 C_P-C_B 键伸缩模式振子能量应基本一样, 可以看到这一能量值刚好与我们实验观测到的峰间距十分符合.

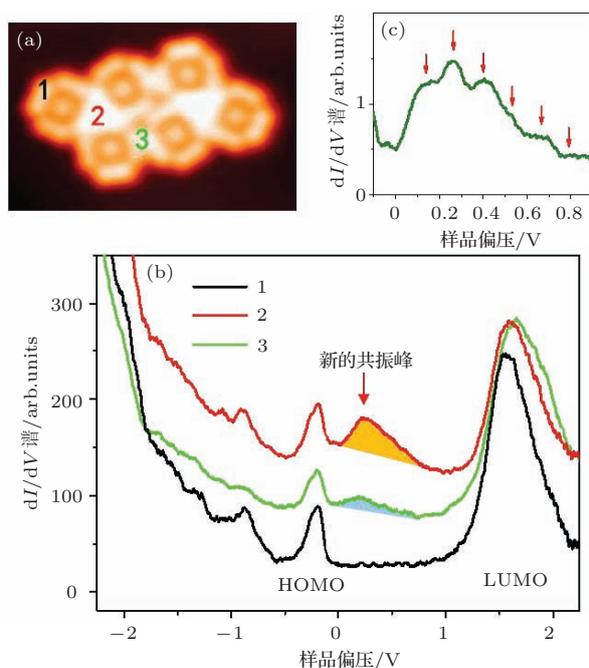


图 5 (a) 一个由两个 C_3 对称的三聚体组成的 CoOEP 六聚体 (扫描参数: -0.3 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 6 nm \times 3.8 nm); (b) 在 (a) 中位置 1 到 3 上测量得到的 dI/dV 谱 (其中在位置 2 和位置 3 (分子间的乙基) 上测的谱的费米面上 $0-0.8$ V 之间出现一个新的共振峰); (c) 高分辨的 dI/dV 谱显示出这一新共振峰具有等间距多峰精细结构, 峰间距为 137 ± 8 mV

从上面的分析和讨论, 我们可以给出一个较为合理的模型来解释这一共振峰的出现是由分子振动贡献的. 图 6(a) 是一个 CoOEP 分子外围的 STM 测量示意图. 通常情况下, 分子直接吸附于金

属衬底往往会与衬底形成较强的相互作用, 在分子与金属衬底之间不构成显著的势垒, 也即单结隧穿体系. 如果在分子与衬底之间引入一个隔绝层, 譬如氧化物薄膜, 那么会使得分子与衬底耦合减弱, 形成双结隧穿体系. 在这样的体系中, 由于分子与衬底耦合减弱使得隧穿电子在分子上的停留时间增加从而令分子处于短暂的充电状态, 如果有强的电子-振动耦合, 则会在 dI/dV 谱中出现反映振子态能级的共振隧穿峰^[2,3]. 在我们的实验中, 这一新出现的共振峰的峰形、多峰细节等都与文献^[2]中 NiAl 合金表面氧化物薄膜上 CuPc 分子在正偏压的振子态隧穿峰相似. 我们的实验结果已经表明此处的乙基被抬高了约 0.4 Å, 这一高度的改变必然会极大地减弱局域分子与衬底间耦合强度, 使得分子局部满足双结隧穿条件, 延长隧穿电子在分子上的停留时间, 从而出现可观测的振子态隧穿峰. 在这一模型中, 峰间距对应于振子能量, 而我们实验中观测到的振子能量恰好与 C_P-C_B 键的伸缩模式能量符合. 图 6(b) 给出了一个这一模型的能级示意图, 针尖电子注入分子形成阴离子使分子激发处于较高的某一振动能级, 然后电子离开阴离子进入衬底, 使分子衰减到中性分子的某一振动能级上, 从而在 dI/dV 谱中观测到能量间距为 ΔE_{vib} 的多个共振峰.

尽管这一模型可以很好的解释共振峰的出现以及其多峰精细结构, 但仍然存在一些问题有待深入探讨. 其中一个重要的问题是分子局部的耦合减弱是否有形成足够的停留时间以产生实验观测到的共振峰? 电子隧穿进入到分子脱耦的区域上, 有可能仍然通过分子自身的轨道从分子其他未脱耦的部分进入衬底. 关于这个问题我们认为一个很有可能的解释是, 在 $0-0.8$ V 的样品偏压范围内分子没有显著的轨道能级, 最近的 LUMO 轨道位于 $+1.6$ V, 因此在此偏压范围注入的电子不具备足够的能量通过分子其他区域的 LUMO 轨道流走. 实际上, 我们注意到对于氧化物薄膜上的 CuPc 分子也存在显著的分子内差异^[2], 表明分子内不同的区域与衬底之间的耦合强度是不完全相同的. 在抬高的乙基处并非所有隧穿电子都会激发分子到充电态, 实际是仍然有很大部分电子是直接隧穿通过分子的, 并不对振子态共振峰产生贡献, 因此 dI/dV 谱中原有的分子轨道能级特征如 HOMO 和 LUMO 等都与分子其他区域无明显差别. 此外, 尽管实验给出了直接的证据表明低聚体分子之间的乙基由

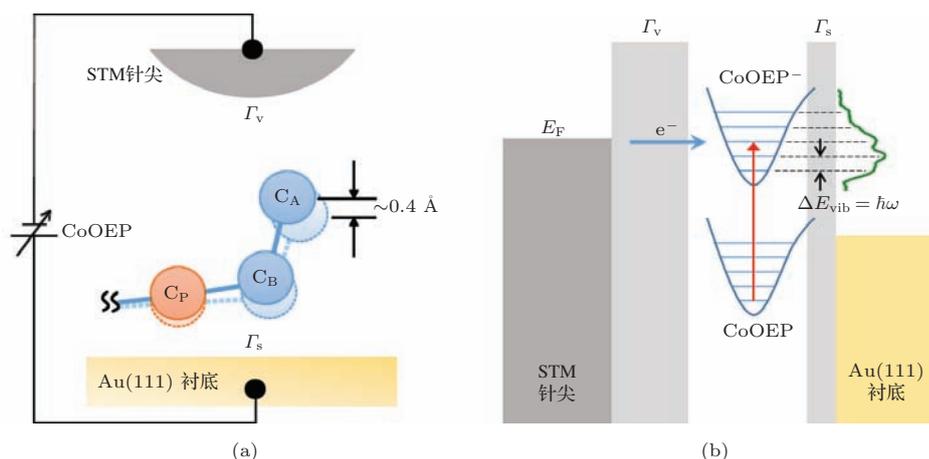


图6 (a) CoOEP 分子聚合物中间乙基被抬高的模型示意图 (由于分子间相互作用导致局部的乙基被挤压抬高, 分子与衬底之间耦合减弱形成局部的势垒); (b) 双结隧穿体系中振子态隧穿峰的模型示意图 (针尖电子注入分子阴离子振动能级再进入衬底, 从而在 dI/dV 谱中观测到等间距的共振峰^[2])

于分子间弱的范德华相互作用被抬高, 但其中的机理没有得到第一性原理计算的验证. 由于多个分子聚合体系的原子数目太多, 目前的条件难以对其开展第一性原理的计算和模拟, 因此, 更深入地理解乙基抬高和这一共振峰出现的机制仍然需要新的理论方法的发展.

4 结 论

综上所述, 我们在本文工作中展示了 CoOEP 分子配体外围基团对于分子的电子态和电子输运行为的重要调制作用. 我们通过单分子剪裁的方法脱去 CoOEP 分子外围的八个甲基, 并观测到了分子中心钴原子的费米面附近近藤效应产生的演变过程. 我们发现, 脱甲基前后的 CoOEP 分子其中心 Co 原子的化学环境和磁矩并未发生显著变化, 但却在脱甲基后表现出近藤效应. 我们将此处近藤效应的产生和演变归结于分子配体与衬底的成键, 通过一个简单的模型可以给出定性的解释. 这里需要指出的是, 对于分子内的近藤效应的出现和表现形式, 目前还没有相应理论方法可以进行精确的理论模拟, 因此, 要深入理解我们实验观测到的现象仍然需要相关理论方法的发展. 另一方面, 我们发现在紧密聚合的 CoOEP 分子中间的乙基由于分子间相互作用被显著抬高, 与此同时, 在这些乙基上测量的隧穿谱的费米面以上 0—0.8 eV 之间出现一个新的显著的共振峰, 且具有等间距的多峰精细结构. 据我们所知, 这是第一例仅通过分子间弱的范德华力相互作用即可调控分子的电子输运行为的报道. 我们将这一新出现的共振峰归结于分子中乙基与卟啉环间的 C—C 键的伸缩振动导致的振子态

隧穿峰. 我们通过一个局域脱耦模型来阐释这一现象的产生, 由于乙基被抬高导致分子局部从强耦合的单结隧穿区域进入较弱耦合的双结隧穿区域, 从而延长了电子在分子上的停留时间并满足观测到振子态隧穿峰的条件. 在本文工作中由于多个分子聚合的体系较大无法用第一性原理来计算和模拟, 因此我们也期待发展进一步的理论计算方法来更好的理解和阐释这一新奇的实验现象. 本文中的这些研究结果表明了表面吸附的单分子中分子配体对于调控分子电子态和电子输运的重要作用, 有望为进一步提升对单分子量子态和量子行为的调控提供新的研究思路.

参考文献

- [1] Nazin G V, Qiu X H, Ho W 2003 *Science* **302** 77
- [2] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 206102
- [3] Wu S W, Nazin G V, Chen X, Qiu X H, Ho W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **93** 236802
- [4] Zhao A D, Li Q X, Chen L, Xiang H J, Wang W H, Pan S, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2005 *Science* **309** 1542.
- [5] Gao L, Ji W, Hu Y B, Cheng Z H, Deng Z T, Liu Q, Jiang N, Lin X, Guo W, D S X, Hofer W A, Xie X C, Gao H J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 106402
- [6] Fu Y S, Ji S H, Chen X, Ma X C, Wu R, Wang C C, Duan W H, Qiu X H, Sun B, Zhang P, Jia J F, Xue Q K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256601
- [7] Chen L, Hu Z P, Zhao A D, Wang B, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 146803
- [8] Zhao A D, Hu Z P, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G 2009 *J. Chem. Phys.* **128** 234705

- [9] Tsukahara N, Noto K, Ohara M, Shiraki S, Takagi N, Takata Y, Miyawaki J, Taguchi M, Chainani A, Shin S, Kawai M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 167203
- [10] Wang Y F, Kröger J, Berndt R, Vázquez H, Brandbyge M, Paulsson M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 176802
- [11] Franke K J, Schulze G, Pascual J I 2011 *Science* **332** 940
- [12] Mugarza A, Krull C, Robles R, Stepanow S, Ceballos G, Gambardella P 2011 *Nat. Commun.* **2** 490
- [13] Stróżecka A, Soriano M, Pascual J I, Palacios J J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 147202
- [14] Minamitani E, Tsukahara N, Matsunaka D, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 086602
- [15] Liu L W, Yang K, Jiang Y H, Song B Q, Xiao W D, Li L F, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1210
- [16] Krull C, Robles R, Mugarza A, Gambardella P 2013 *Nat. Mater.* **12** 337
- [17] Heinrich B W, Braun L, Pascual J I, Franke K J 2013 *Nat. Phys.* **9** 765
- [18] Pan S, Fu Q, Huang T, Zhao A D, Wang B, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 15259
- [19] Chiappe G, Louis E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 076806
- [20] Aguiar-Hualde J M, Chiappe G, Louis E, Anda E V, Simonin J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155415
- [21] Kondo J 1964 *Prog. Theor. Phys.* **32** 37
- [22] Hewson A C 1993 *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [23] Schlücker S, Koster J, Nissum M, Popp J, Kiefer W 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9482

SPECIAL ISSUE—Control of electronic states in surface low-dimensional structures

Controlling the electronic states and transport properties of single cobalt(II)octaethylporphyrin molecule adsorbed on Au(111) surface*

Li Jing-Cheng¹⁾²⁾ Zhao Ai-Di^{1)†} Wang Bing¹⁾

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

2) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 12 January 2015; revised manuscript received 24 January 2015)

Abstract

We demonstrate that the molecular ligands play important roles in controlling the electronic states and electron transport properties of single cobalt (II) octaethylporphyrin (CoOEP) molecule adsorbed on Au(111) surface by using low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Single CoOEP molecule adsorbed on Au(111) surface has eight methyl groups pointing out of the surface plane. A peak located at -50 mV in dI/dV spectrum measured on the Co atom of CoOEP is identified as a d-orbital mediated resonance. We find that the methyl groups in CoOEP can be removed in a stepwise manner, and finally lead to a fully-demethylized CoOEP. The d-orbital mediated resonance gradually evolves into a sharp Kondo resonance located right at Fermi level in the demethylation process. Both experimental and theoretical results indicate that the chemical environment and magnetic moment of the central Co atom change slightly in the fully-demethylized CoOEP: the Co atom is slightly lifted by 0.15 Å and the magnetic moment increases from $0.5 \mu_B$ to $0.6 \mu_B$. The emergence of Kondo effect is qualitatively explained with a simple model by considering the change in the tunneling parameters of the ligands upon demethylation. We also show that the transport properties of the CoOEP can be dramatically controlled by weak intramolecular van der Waals interaction. In CoOEP closely-packed dimers and trimers where CoOEP molecules are introduced close enough to each other, the ethyl groups in the neighboring area are found to be strongly lifted by 0.4 Å. More surprisingly, a pronounced resonance shows up at $0-0.8$ V in the dI/dV spectra of the lifted ethyl groups. High resolution spectra show that the new resonance consists of multiple peaks with equal spacing of 137 ± 8 mV. The spacing energy coincides with the vibrational energy of stretching mode of C—C bond between ethyl group and the brim carbon atom of the porphyrin ring. Therefore the newly-emerged resonance is attributed to the vibronic states originating from the intramolecular C—C bond stretching mode excited by tunneling electrons. A model considering the local formation of a barrier between the lifted part of the molecule and the substrate is employed to explain the experimental observations. Our findings show that the electron transport properties in single molecules can be intensely tuned by controlling the chemical properties of the molecular ligands.

Keywords: scanning tunneling microscopy, single molecule, Kondo effect, vibronic states

PACS: 68.37.Ef, 72.10.Fk, 73.20.Hb, 63.22.-m

DOI: 10.7498/aps.64.076803

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB921400), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074236, 21473174, 51132007), and the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. KJCX2-EW-J02, XDB01020100).

† Corresponding author. E-mail: adzhaio@ustc.edu.cn