

应力释放诱导的酞菁钴转子阵列^①

赵丽娟, 谢正波, 王亚利,
李玉智, 刘雷, 石明霞, 王俊忠

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 利用低温扫描隧道显微镜研究了酞菁钴(CoPc)分子在 Cd(0001)表面上形成的自组装单层和转子阵列. 在低温生长的酞菁钴分子单层中发现了应力诱导的 3 种空位结构: 单分子空位、两分子空位和三分子空位. 研究发现高温退火会导致结构相变: 3 种空位结构转变为均匀分布的单分子空位阵列. 特别有趣的是, 在每个单分子空位内部都存在一个酞菁钴转子. 在液氮温度下(78 K), 酞菁钴转子围绕着空位中心发生偏心转动; 在液氦温度下(4.7 K), 转子被冻结在空位的边缘上.

关键词: 扫描隧道显微镜; 酞菁钴分子; 金属 Cd (0001); 酞菁钴转子

中图分类号: O485

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2019)05-0019-05

分子马达或分子转子是指能够把外界的化学能^[1]、光能^[2]或电能^[3]转化为机械运动的纳米机器. 在一个生物体内就存在亿万个分子马达, 因此, 研究人工制造的分子马达, 不仅有助于人们掌握分子马达的运转规律, 而且还能加深对分子马达的微观运转机制的理解. 在自然界中, 大多数分子马达都工作在界面或表面附近, 因此研究固体表面上的分子马达或转子更具有实际意义. 目前, 人们虽然已经制造出了大量的分子机器, 但是还缺乏在动力学方面的研究, 而后者又会使纳米技术攀登到一个崭新的台阶. 已有的报道大多是关于存在于溶液和三维材料当中的分子马达或转子, 而关于存在于表面与界面上的大规模分子马达阵列的实验结果则很少. 高鸿钧小组利用应力诱导的 Au(111)表面重构, 构筑了大规模的酞菁金属分子的转子阵列, 发现在液氮温度下每个转子在做偏心转动^[4]; 德国 Barth 小组在金属有机网格组成的纳米孔中也制备出了超分子转子阵列^[5].

扫描隧道显微镜(STM)是一种独特的工具, 可以在原子尺度上表征和操纵固体表面上的单个原子或分子. 除了观察分子马达的结构和形貌, 它还可以测量和调控分子马达的运转速率. 把 STM 针尖置于分子马达的上方并施加一个负偏压, 电子从 STM 针尖隧穿进入分子内部, 电子携带的角动量会驱动分子马达的旋转^[6]. 同时, 测量隧穿电流随时间的变化关系($I-t$ 谱), 还可以测量分子马达转动的快慢.

金属酞菁分子是一种典型的四重对称的单分子磁体, 常作为研究金属有机化合物和固体表面相互作用的模型. 现已有很多关于酞菁分子在多种固体表面的吸附和自组装的研究^[7-13], 例如 Au, Ag, Cu, Pb, Bi, Graphene 和 NaCl 等. 与其他典型的贵金属相比, 二价的六角密排金属 Cd 明显不同于自由电子金属. 其 4 d 电子与导带电子之间具有一定程度的库仑排斥, 导致其电子平均自由程和热传导具有很强的各向异性.

① 收稿日期: 2018-04-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(XDJK2018D025); 重庆市教委研究生科研创新项目(CYS17085).

作者简介: 赵丽娟(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事凝聚态物理研究.

通信作者: 王俊忠, 教授, 硕士研究生导师.

此外,由于具有较强的自旋-轨道耦合,相对论效应会在 Cd 金属中发挥重要作用.笔者所在实验室在 Si(111) 基底上成功制备了高质量的 Cd(0001)薄膜,在该薄膜中发现一些新奇的量子效应^[14].本研究首次在金属性较强的 Cd(0001)表面发现了酞菁钴转子.由于较强的分子-衬底相互作用,酞菁钴分子单层中存在较强的应力.局部的应力释放产生了 3 种不同的空位结构:分别是单分子空位、二分子空位和三分子空位.经过高温退火,3 种空位演变为均匀分布的单分子空位阵列.特别有趣的是,在每一个空位内部都存在一个酞菁钴转子.在液氮温度下转子围绕空位中心做偏心转动,在液氦温度下转子被冻结在空位的边缘.

1 实验部分

本实验使用的仪器是超高真空-低温扫描隧道显微(LT-STM),其本底真空为 1.2×10^{-10} Torr.首先,将金属 Cd 以 0.15 ML/min 的速率(本研究把首次铺满 Si(111)- 7×7 表面的 Cd 覆盖度定义为一个原子单层,记为“1 ML”.)从自制的钼舟沉积到处于室温的 Si(111)- 7×7 表面上,形成非常平坦和光滑的 Cd(0001)薄膜,酞菁钴分子先经 650 K 的温度除气,再在 600 K 温度下,以有机分子束沉积的方式生长到处于低温的 Cd(0001)薄膜上,然后转移至 STM 腔进行形貌表征.实验所用的 STM 针尖是由多晶钨丝制作的.且在传入 STM 腔之前,针尖用电子束轰击处理以除去表面的氧化层. STM 在恒流模式下工作,针尖和样品之间的电压控制在 $-3 \sim +3$ V 之间.所有的 STM 图像是在液氮或液氦温度下获得.

2 结果与讨论

在液氮(78 K)温度下,将少量的酞菁钴分子沉积到处于低温(100 K)的 Cd(0001)薄膜上,发现单个酞菁钴分子以平躺的姿态吸附在 Cd(0001)表面上(图 1(c)).从图 1(c)中可以看到酞菁钴分子呈现出“十字架”形状,这与图 1(a)所示的化学结构一致.图 1(b)为 Cd(0001)表面的原子分辨图,其晶格方向由绿色箭头标出.通过对比可以看出图 1(c)酞菁钴分子中相对的两瓣平行于 Cd(0001)的一个晶格方向.另外,发现一些酞菁钴分子形成自组装的分形岛结构(图 1(d)).有趣的是,分形岛结构中有 5 个酞菁钴分子的吸附取向(绿色箭头标示)保持与 Cd(0001)的晶格方向一致,但其他 6 个酞菁钴分子的吸附取向(白色虚线标示)则偏离 Cd 衬底的晶格方向(形成 $5 \sim 10^\circ$ 的夹角).这说明对于单个分子而言,分子-衬底相互作用较强,使得分子的取向沿着衬底的晶格方向.但随着分子数的增加,相邻分子之间的相互作用也可以改变分子的取向,使之偏离衬底的晶格方向.

继续增加酞菁钴分子的覆盖度到 1 ML 时,酞菁钴分子在 Cd(0001)表面上形成了自组装单层薄膜(图 2(a)).研究发现,在单层薄膜中 CoPc 分子并没有形成常见的密堆积结构,而是出现了 3 种混合、随机分布的分子空位.图 2(b)展示了局部放大的高分辨 STM 图,从中可以看到这些空位结构按尺寸大小可分为:单分子空位(圆形虚线),两分子空位(矩形虚线)和三分子空位(三角形虚线).分子空位的出现是由于较强的分子-衬底相互作用导致单层薄膜中出现了较强的拉伸应力.随着分子自组装畴区面积的增大,拉伸应

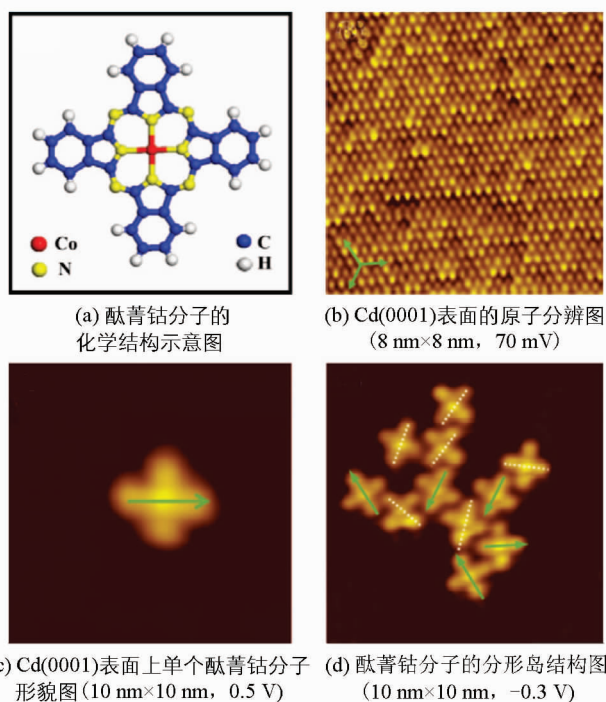


图 1 低覆盖度下 Cd 岛上酞菁钴分子的 STM 图

力会随分子数的增加而逐渐积累. 当拉伸应力超过分子薄膜的承受程度就会造成常见的应力释放, 导致薄膜局部出现断裂和空位结构^[15].

接下来对样品进行几个小时的高温($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)退火, 发现酞菁钴单层薄膜发生了结构相变. 退火后三分子空位和两分子空位从单层薄膜中消失, 只剩下均匀分布的单分子空位结构的二维阵列(图 3(a)). 空位阵列的排列周期用菱形原胞标出, 对应的晶格常数为 $6.20\pm 0.05\text{ nm}$, 分子的堆积密度为 0.48 nm^{-2} . 图 3(b)给出了单个原胞的高分辨 STM 图, 原胞包含 15 个具有不同吸附取向的静止的分子和一个单分子空位. 其中, 9 个分子的吸附取向和 Cd

(0001)面的晶格相同, 而另外 6 个的吸附取向则偏离了衬底晶格方向. 值得注意的是, 在每个空位中都有一个模糊的“花瓣”图案, 并且在极低的偏压(50 mV)下, “花瓣”图案会变得非常清晰: 每个“花瓣”包含 6 个对称分布的扇叶和 6 个小亮点组成的同心圆(图 3(c)). 由于样品生长、表征都是在超高真空的环境下进行的, 所以花瓣结构不可能是外来杂质引起的干扰. 我们推测分子空位中出现花瓣图案是由于一个多余的酞菁钴分子做偏心转动引起的. 为了验证我们的推测, 对“花瓣”状分子进行了 $I-t$ 谱测量. 所谓 $I-t$ 谱是指在把 STM 针尖固定在分子的上方, 在关闭反馈回路的条件下测量隧道电流随时间变化的曲线. 当针尖固定在“花瓣”外端(图 3(c)中红色圆点)的正上方, 在 $0\sim 10\text{ s}$ 内所记录的隧道电流(图 3(d)). 可以看到, 在给定时间内隧道电流在两个电流值之间不断地跳跃. 而隧道电流的跳变与针尖下分子的旋转快慢有关, 这表明花瓣图案确实是由于分子的快速转动引起的, 这类似于高鸿钧小组报道的 $\text{Au}(111)$ 表面上生长的 $(\text{tBu})_4\text{-ZnPc}$ 单分子转子^[4].

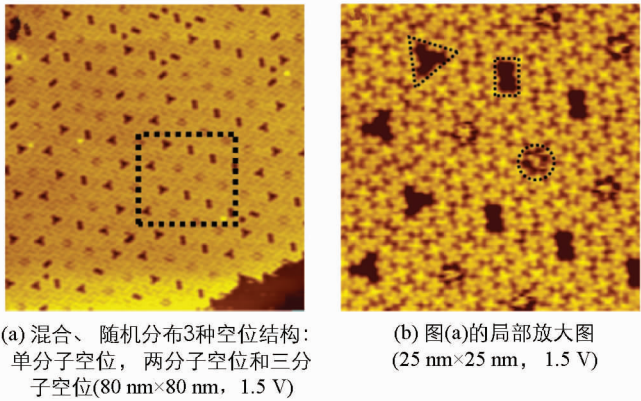


图 2 酞菁钴单层薄膜中的分子空位结构

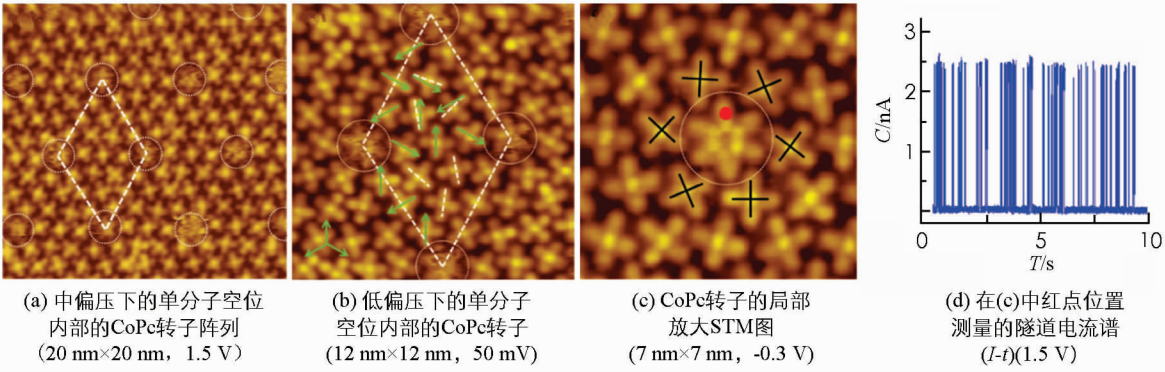


图 3 不同偏压下的单分子空位内部的 CoPc 转子阵列

进一步把样品置于液氮(4.7 K)温度下, 这时单分子空位中的转子停止了转动(图 4(a)). STM 图清晰地显示了图 3(c)中的“花瓣”状图案就是转动的酞菁钴分子. 在图 4(a)和图 4(b)中, 观察到 8 个酞菁钴转子并没有出现在空位的中心位置, 而是停留在空位的边缘上. 这表明转子和周围的分子存在范德瓦尔斯吸引力. 仔细分析发现, 这 8 个转子分别出现在空位边缘的 6 个不同方位上(图中红色圆点标出), 具有一定的随机性. 但是通过对大量转子的统计分析, 发现转子出现在 6 个方位的几率是相等的(大约等于 0.17). 这再次表明了图 3(c)中酞菁钴转子在液氮温度下确实在转动, 而且其转动轴是偏心的(图 4(c)). 根据 Cd(0001)的六重对称性, 酞菁钴转子在空位中有 6 个不同的吸附位置, 这与实验观察基本吻合. 由于分子在这 6 个位置中出现的概率相同, 则可以对分子在这 6 个不同位置进行等效叠加, 即图 4(d). 可以看到, 通过叠加还原出了图 3(c)中的花瓣状图案. 在液氮温度下, 分子热运动能量可以克服由衬底 Cd 原子高低

不平引起的转动势垒高度的阻碍;液氮温度下,则无法克服.同时隧穿电子携带的角动量可以驱动分子转动,因此酞菁钴转子的能量主要是分子热运动和隧穿电子共同作用的结果.

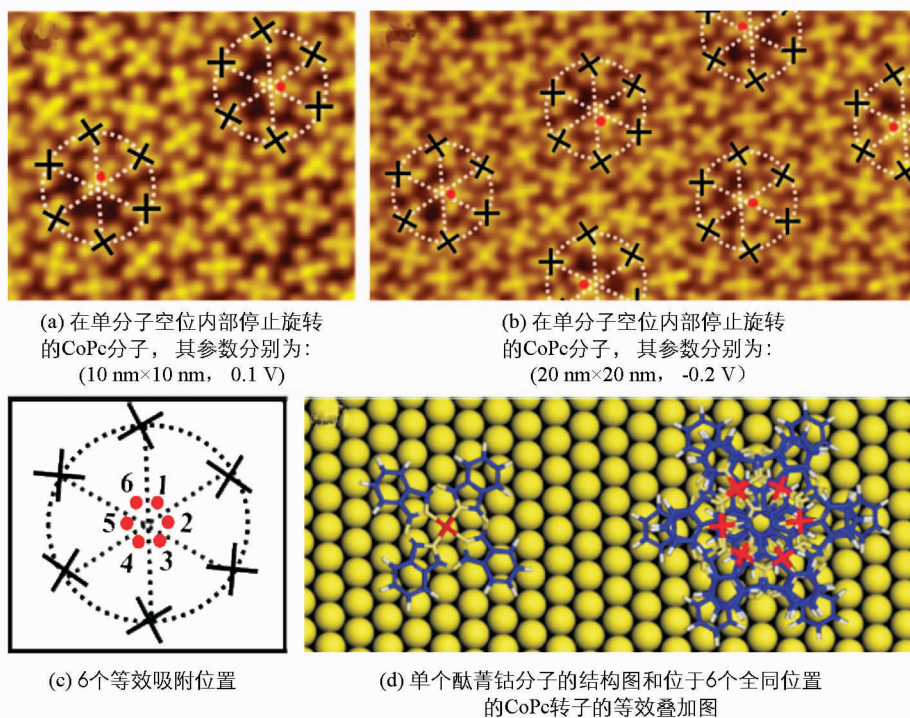


图 4 4.7 K 温度下被冻结的 CoPc 转子的 STM 图

3 结 论

在高质量的 Cd(0001)薄膜上,利用低温生长方法制备出酞菁钴分子单层.由于较强的分子-衬底作用,分子单层出现了应力诱导的分子空位(单分子空位,两分子空位和三分子空位).经过高温退火3种空位结构发生了相变,演变为均匀分布的单分子空位阵列.更为有趣的是,在每一个单分子空位内部都存在一个酞菁钴转子.液氮温度下酞菁钴转子在空位内部做偏心转动,在6个位置的叠加形成“花瓣”状图案.在液氮温度下,酞菁钴转子被冻结在空位的边缘.上述结果表明转子的驱动机制来自于分子的热运动和隧穿电子的共同作用.

参考文献:

- [1] KELLY T R, SILVA R A, DE SILVA H, et al. A Rationally Designed Prototype of a Molecular Motor [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(29): 6935-6949.
- [2] KOUMURA N, ZIJLSTRA R W J, van DELDEN R A, et al. Light-driven Monodirectional Molecular Rotor [J]. Nature, 1999, 401(6749): 152-155.
- [3] STIPE B C, REZAEI M A, HO W. Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule [J]. Science, 1998, 279(5358): 1907-1909.
- [4] GAO L, LIU Q, ZHANG Y Y, et al. Constructing an Array of Anchored Single-Molecule Rotors on Gold Surfaces [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(19): 197209-1-197209-4.
- [5] PALMA CA, BJÖRK J, RAO F, et al. Topological Dynamics in Supramolecular Rotors [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4461-4468.
- [6] 罗吉勇, 张 瑶, 王纯杰, 等. 充电态和氢键诱导的超分子转子和马达 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(7): 127-132.
- [7] LU X, HIPPS K W, WANG X D, et al. Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d^7 and d^9 Cases [J].

- Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(30): 7197-7202.
- [8] WANG Y F, KRÖGER J, BERNDT R, et al. Pushing and Pulling a Sn Ion Through an Adsorbed Phthalocyanine Molecule [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(10): 3639-3643.
- [9] CHANG S H, KUCK S, BREDE J, et al. Symmetry Reduction of Metal Phthalocyanines on Metals [J]. Physical Review B, 2008, 78(23): 233409-1-233409-4.
- [10] FRANKE K J, SCHULZE G, PASCUAL J I. Competition of Superconducting Phenomena and Kondo Screening at the Nanoscale [J]. Science, 2011, 332(6032): 940-944.
- [11] STRÓŻECKA A, SORIANO M, PASCUAL J I, et al. Reversible Change of the Spin State in a Manganese Phthalocyanine by Coordination of CO Molecule [J]. Physical Review Letters, 2012, 109(14): 147202-1-147202-5.
- [12] BAZARNIK M, BREDE J, DECKER R, et al. Tailoring Molecular Self-assembly of Magnetic Phthalocyanine Molecules on Fe-and Co-intercalated Graphene [J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 11341-11349.
- [13] WANG Y F, KRÖGER J, BERNDT R, et al. Molecular Nanocrystals on Ultrathin NaCl Films on Au(111) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(36): 12546-12547.
- [14] TAO M L, XIAO H F, SUN K, et al. Visualizing Buried Silicon Atoms at the Cd-Si(111)- 7×7 Interface with Localized Electrons [J]. Physical Review B, 2017, 96(11): 125410-1-125410-6.
- [15] 蔡田田, 孙 凯, 谢佳乐, 等. 量子尺寸效应诱导的选择性分子吸附和自组装结构 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(9): 28-31.

Stress Release-Induced Cobalt Phthalocyanine Rotor Array

ZHAO Li-juan, XIE Zheng-bo, WANG Ya-li,
LI Yu-zhi, LIU Lei, SHI Ming-xia, WANG Jun-zhong

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: It is very important to study the artificial molecular motors or rotors, not only for grasping of movement laws of molecular motors, but also for the understanding of the microscopic driving mechanisms of molecular motors. In the natural world, however, most molecular motors work near the interface or surface. Thus it will be more practical to study the molecular motors or rotors on the solid surface in contrast with the precious work. In this paper, the adsorption and self-assembly of cobalt phthalocyanine (CoPc) on Cd(0001) surface have been investigated by low temperature scanning tunneling microscopy. By low temperature growth, it has been found that there are three kinds of randomly distributed vacant structures in the CoPc monolayer: single-molecule vacancy, two-molecule vacancy and three-molecule vacancy. It has been observed that annealing at room temperature causes spontaneous phase separation; the above three vacant structures are transformed into uniformly distributed single-molecule vacancy arrays. Of particular interest, it is found that there is a CoPc rotor which is inside each single-molecule vacancy. At the temperature of liquid nitrogen (78 K), the mobile CoPc performs the off-center rotation inside the cavity; at liquid helium temperature (4.7 K), the rotors is frozen at the edge of the vacancy. The above results provide a new idea for the large-scale preparation of nano-rotating arrays.

Key words: CoPc molecule; Scanning Tunneling Microscope; metal Cd(0001); CoPc rotor