

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2021.11.004

# 萘酞菁分子在 Cd(0001) 表面的自组装和手性特征<sup>①</sup>

马朝科<sup>1</sup>, 石明霞<sup>1</sup>, 孙凯<sup>1</sup>, 陶敏龙<sup>1</sup>, 王俊忠<sup>1</sup>, 谷云高<sup>2</sup>

1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715; 2. 邯郸学院机电学院, 河北邯郸 056002

**摘要:** 通过有机分子束沉积法和超高真空-低温扫描隧道显微镜研究了非手性的萘酞菁(H<sub>2</sub>Pc)在 Cd(0001)表面的手性特征和生长机理. 研究发现: 在极低的覆盖度下, 每个分子都沿 Cd(0001)衬底的晶向排列. 随着分子的聚集, 分子的叶瓣和衬底的晶向不是一致的, 存在大约 8° 的偏差. 在 0.8 ML(定义 1 ML 为在第 2 层出现之前能够完全覆盖整个衬底表面的 H<sub>2</sub>Pc 覆盖度)时, 由于与衬底的不对称电荷转移, M 型分子(定义 M 型分子叶瓣与衬底晶向成 8° 夹角)表现出明显的手性特征. 随着覆盖率的进一步提高, H<sub>2</sub>Pc 分子的亚单层分子从平躺表面吸附转变为倾斜三角吸附, 同时表现出不同的手性特征. 在分子的第 2 层中, H<sub>2</sub>Pc 分子表现出倾斜的吸附.

**关键词:** 萘酞菁(H<sub>2</sub>Pc); 手性特征; 自组装; Cd(0001)表面

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2021)11-0023-08

## Self-Assembly and Chiral Characteristics of Naphthalocyanine(H<sub>2</sub>Pc) Molecules on Cd(0001)

MA Chaoke<sup>1</sup>, SHI Mingxia<sup>1</sup>, SUN Kai<sup>1</sup>,  
TAO Minlong<sup>1</sup>, WANG Junzhong<sup>1</sup>, GU Yungao<sup>2</sup>

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

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Handan College, Handan Hebei 056002, China

**Abstract:** Chiral feature and multilayer growth mechanism of achiral naphthalene phthalocyanine (H<sub>2</sub>Pc) on the surface of Cd(0001) were studied by organic molecular beam deposition and ultrahigh vacuum-cryogenic scanning tunneling microscope. It has been found in the study that, under extremely low coverage, each molecule is aligned along the crystal orientation of the Cd(0001) substrate. With the aggregation of molecules, the lobes of the molecules and the crystal orientation of the substrate are not the same, there are about 8° deviation. At 0.8 ML, the misoriented molecules exhibit obvious chiral characteristics due to asymmetric charge transfer with the substrate. With the further increase of coverage, the sub-monolayer of H<sub>2</sub>Pc molecules changed from lying adsorption to the characteristics of trilobate, while showing differ-

① 收稿日期: 2020-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(11874304,11574253,11604269,11674323,11804282,21673220).

作者简介: 马朝科, 硕士研究生, 主要从事凝聚态表面物理研究.

通信作者: 王俊忠, 教授, 硕士研究生导师.

ent chiral characteristics. In the second layer of molecules, the  $H_2Pc$  molecules exhibit tilted adsorption. Our findings provide a powerful reference for the preparation of large-scale  $H_2Pc$  molecular thin films.

**Key words:** naphthalocyanine( $H_2Pc$ ); chiral feature; self-assembly; Cd(0001) surface

手性是自然界的一种基本属性,在物理、化学、生命科学、制药和材料等领域发挥着重要作用<sup>[1]</sup>.其中,对非手性的酞菁分子在金属表面自组装形成的手性结构的研究是近几十年来的热点<sup>[2]</sup>.随着表面分析技术的快速发展,超高真空扫描隧道显微镜(STM)<sup>[3]</sup>不仅可以获取原子尺度形貌特征,而且还可以对单个原子、分子和表面纳米结构操控处理.因此,利用 STM 研究分子的手性特征引起了更多学者的关注.

自 20 世纪初,酞菁分子由于其稳定的化学结构和化学性质,已广泛应用于电子导线、开关、电致发光器件、场效应晶体管和光电器件等领域<sup>[4-5]</sup>.酞菁( $H_2Pc$ )是一类极为特殊的酞菁分子,分子中心的金属原子(如钴、铁、铜、锰等)被两个氢原子取代. $H_2Pc$  分子具有四重对称和稳定的化学性质,可以调节其电子、光学和磁性.因此, $H_2Pc$  已成为分子磁性、生物传感器和光化学等领域的研究热点,并已应用于分子器件<sup>[6-7]</sup>.而设备的性能很大程度上取决于薄膜的有序度,薄膜结构的不同也会导致设备功能的不同.因此,制备和生长具有不同结构和高阶的  $H_2Pc$  分子薄膜显得尤为重要.除了化学结构外,分子所处的环境对该装置的潜在应用也至关重要,例如,与衬底的相互作用可以极大地影响和改变分子的性质.

目前,对于金属酞菁分子(TMPc)手性的研究取得了一些进展,如手性翻转<sup>[8]</sup>、手性识别<sup>[9]</sup>和手性转移<sup>[10]</sup>.在过去的几十年里,研究  $H_2Pc$  分子主要集中在两个领域,一个是研究分子内部两个氢原子的旋转而引起的异构化<sup>[11-13]</sup>,另一个是研究在 Au(111)<sup>[14]</sup>、Ag(111)<sup>[15]</sup>、Rh(111)<sup>[16]</sup>、石墨<sup>[17]</sup>、Ir(111)<sup>[18]</sup> 表面的自组装吸附构型.然而,对于具有量子效应的 Cd 衬底  $H_2Pc$  分子薄膜结构的演化机理,即从孤立的酞菁单分子到单层自组装薄膜再到多层薄膜结构的研究,到目前为止鲜有报道.本研究选择 Cd 作为  $H_2Pc$  的衬底,因为 Cd 的电负性弱,化学反应强,易于与  $H_2Pc$  分子进行电荷转移<sup>[19-20]</sup>.采用超低温(78K)和超高真空扫描隧道显微镜研究了不同覆盖范围下  $H_2Pc$  的自组装结构.当覆盖度小于 0.8 ML(1 ML 是指在第 2 层出现之前能够完全覆盖整个衬底表面的  $H_2Pc$  覆盖度)时, $H_2Pc$  分子分散在 Cd 表面;随着覆盖度的不断增加, $H_2Pc$  分子出现了 3 次结构相变:从松散堆积到密集的单层,再到三角结构,最后在第二层形成倾斜的吸附结构.特别是  $H_2Pc$  分子的三角结构是一个未见报道的新相,同时还观察到  $H_2Pc$  分子在松散堆积和三角结构中的手性特征.

## 1 实验部分

本实验所用的设备是日本 Unisoku 公司生产的超高真空-低温扫描隧道显微镜(LT-STM),系统的基底真空优于  $1.9 \times 10^{-8}$  Pa.首先,将金属镉(Cd)以 0.35 ML/min 的速率沉积到 Si(111)- $7 \times 7$  表面,得到平整有序的 Cd(0001)薄膜.在 Cd 原子的沉积过程中, Si 衬底始终保持在室温.图 1a 是 Cd(0001)表面的原子分辨 STM 图,从中可以看出 Cd(0001)面的六角对称晶格.然后对  $H_2Pc$  分子(纯度为 99.9%)进行近 10 h 的除气处理,并利用有机分子束沉积技术将其蒸发到清洁的 Cd(0001)表面.在生长过程中,分子源的温度约为 573 K,分子的沉积速率约为 0.2 ML/min,衬底保持在室温.最后迅速将样品转移到 STM 腔体,利用液氮将样品冷却至 78 K,开始对样品进行恒流模式扫描表征.

## 2 结果与讨论

首先,在室温下将少量的  $H_2Pc$  分子沉积到 Cd(0001)表面.通过 STM 低温表征,发现单个  $H_2Pc$  分子以及一些分子团簇出现在 Cd 衬底上.图 1a 中的插图展示了  $H_2Pc$  分子的化学结构.图 1b 是单个  $H_2Pc$  分子的 STM 图像.与“类十字”型  $H_2Pc$  分子的化学结构相比,其表现出明显的构型差异.这是因为两个带有氢原子的臂呈单个叶瓣,而另外两个相对的臂呈双叶瓣构型,且平行于 Cd(0001)衬底的晶格方向.对吸附

在 Ag(111) 上的 SnPc<sup>[21]</sup> 和 Bi(111) 上的 MnPc<sup>[22]</sup> 也观察到了类似的构型变化. 图 1c 展示了 H<sub>2</sub>Pc 分子形成的三聚体, 其中每个分子均表现为四叶瓣状的“类十字”型结构, 这与图 1a 所示的分子结构相一致. 同时, 还发现分子中一对相对的叶瓣平行于衬底的晶向. 图 1d 中展现了 H<sub>2</sub>Pc 分子形成的六聚体, 其中用绿色“十”字标记的 3 个分子沿衬底的晶向排列. 而仔细分析另外的 3 个分子, 发现每个分子的一对相对叶瓣与衬底的晶向成 8° 夹角, 并在图中用黑色“十”字标记出此类分子. 此处, 我们把前者定义为“oriented”分子 (简称 O 型分子), 并称后者为“misoriented”分子 (简称为 M 型分子). 我们认为这是由于分子的聚集使得分子间作用力的增大, 从而导致了一些分子的方向发生偏转. 在低覆盖度下, 所有的 STM 图像表明 H<sub>2</sub>Pc 分子以平躺的方式吸附在 Cd(0001) 表面上.

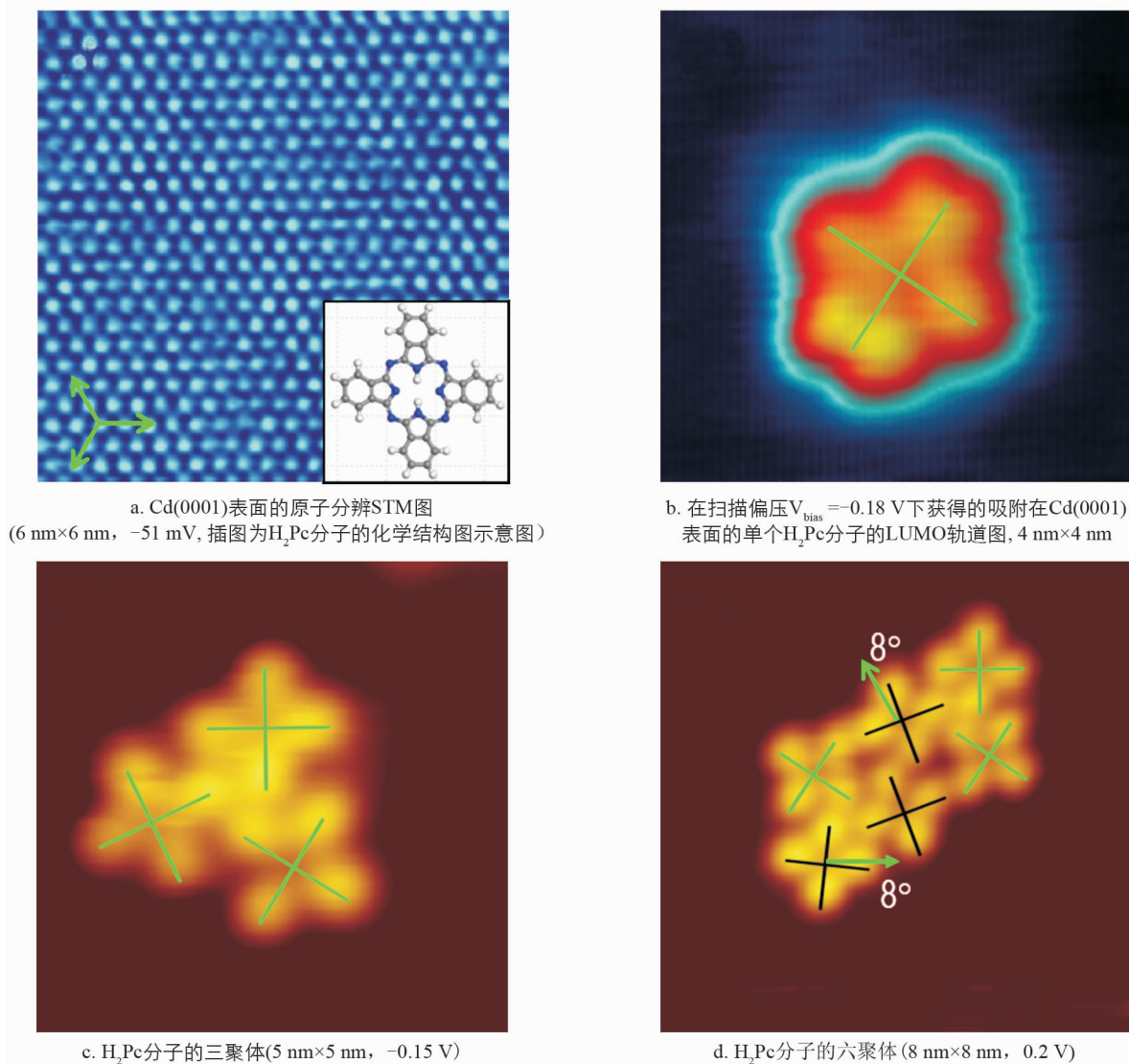
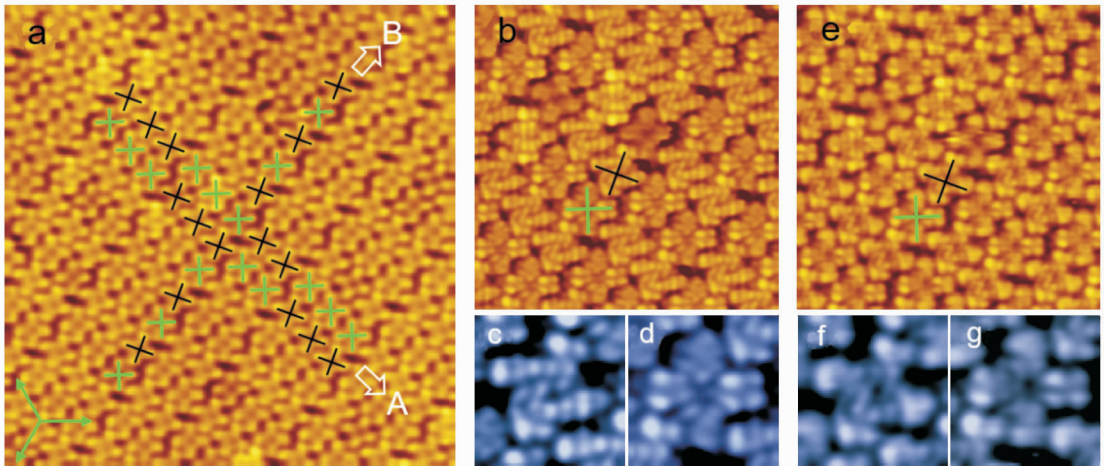


图 1 在 Cd(0001) 表面上的单个 H<sub>2</sub>Pc 分子和分子团簇

逐渐增加 H<sub>2</sub>Pc 分子的覆盖度至 0.8 ML, H<sub>2</sub>Pc 分子链聚集在一起形成松散排列的 H<sub>2</sub>Pc 二维混合域 (图 2a). 从图 2a 中可以看出, 这种自组装松散结构由 O 型和 M 型两类分子组成, 并在图中分别用绿色和黑色的“十”字标记. 沿 A 方向, H<sub>2</sub>Pc 二聚体和三聚体的交替排列不是严格有序的, 可以描述为“2+3+2+3”排列模式. 而沿着 B 方向, O 型分子和 M 型分子的交替排列是非常有序的. 图 2b 为扫描偏压  $V_{\text{bias}} = -60$  mV 下得到的 H<sub>2</sub>Pc 自组装松散结构的高分辨 STM 图像. 图 2c 和图 2d 分别对应于图 2b 中的黑色和绿色十字标记的两个分子. 在图 2c 中可以明显看出 M 型分子表现出手性特征, 而图 2d 中的 O 型分子则呈规则的十字状结构. 图 2e 为扫描偏压  $V_{\text{bias}} = 0.25$  V 下得到的与图 2b 相同区域的 STM 图像. 图 2f 和

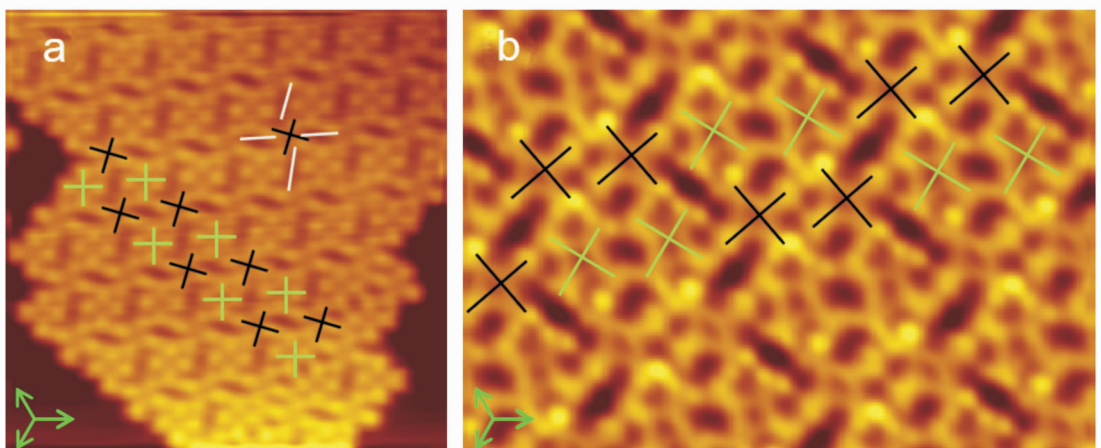
图 2g 分别对应于图 2e 中的黑色和绿色“十”字标记的两个分子. 通过比较发现, M 型分子的手性特征仍然可见, 而 O 型分子的“十”字对称结构保持不变. 通过对比图 2c 和图 2f, 我们发现在低扫描偏压下 M 型分子的手性特征较为明显, 而在高扫描偏压下则略显模糊. 这表明手性特征不是由几何结构引起的, 而是由 M 型分子与 Cd(0001) 衬底之间电荷的非对称转移所致, 这与在 Ag(100) 表面的 CuPc<sup>[2]</sup> 分子特征相类似. 经过 DFT 计算表明, M 型分子吸附在 Cd(0001) 基底上时, 萘酞菁分子的相对两个扇叶偏离衬底晶格一个角度, 这导致分子处在衬底原子的不同吸附位, 使得分子的相对两个扇叶具有不同的电荷密度分布. STM 测量的形貌一方面表现出分子的几何结构, 同时还反映出分子的电子态密度信息. 因此, 本不具有手性的 M 型分子由于吸附姿态的偏离在 STM 图像中具有了手性特征.



a. 覆盖度为 0.8 ML 的  $H_2Pc$  混合相,  $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ,  $1.0\text{ V}$ ; b. 混合相的占据态 STM 图像,  $-60\text{ mV}$ ,  $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$ , 其中 M 型分子表现出手性特征 c, 而 O 型分子呈对称的“十”字形 d; e 与 b 相同区域所对应的空态 STM 图像,  $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$ ,  $0.25\text{ V}$ , 其中 M 型分子的手性特征依然存在 f, 而 O 型分子仍保持对称“十”字状构型 g.

图 2 在 Cd(0001) 上的松散排列的  $H_2Pc$  二维混合相

当  $H_2Pc$  覆盖度增加到 0.9 ML 时, 松散排列的混合结构开始变为二维有序结构, 其中  $H_2Pc$  分子会同时形成两种自组装结构(图 3). 图 3a 为 M 型分子与 O 型分子以“1+1”模式交替排列自组装形成的有序畴. 此外, 在分子边界上还可以发现另一种手性特征: M 型分子在低扫描偏压下分子间隙显示手性风车特征. 图 3b 为 M 型  $H_2Pc$  二聚体和 O 型  $H_2Pc$  二聚体以“2+2”模式交替排列形成的有序畴.



a 为 M 型与 O 型分子以“1+1”模式交替排列形成的二维自组装畴,  $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ ,  $0.11\text{ V}$ ;  
b 为 M 型分子二聚体与 O 型分子二聚体交替排列形成的二维自组装畴,  $10\text{ nm} \times 7\text{ nm}$ ,  $0.32\text{ V}$ .

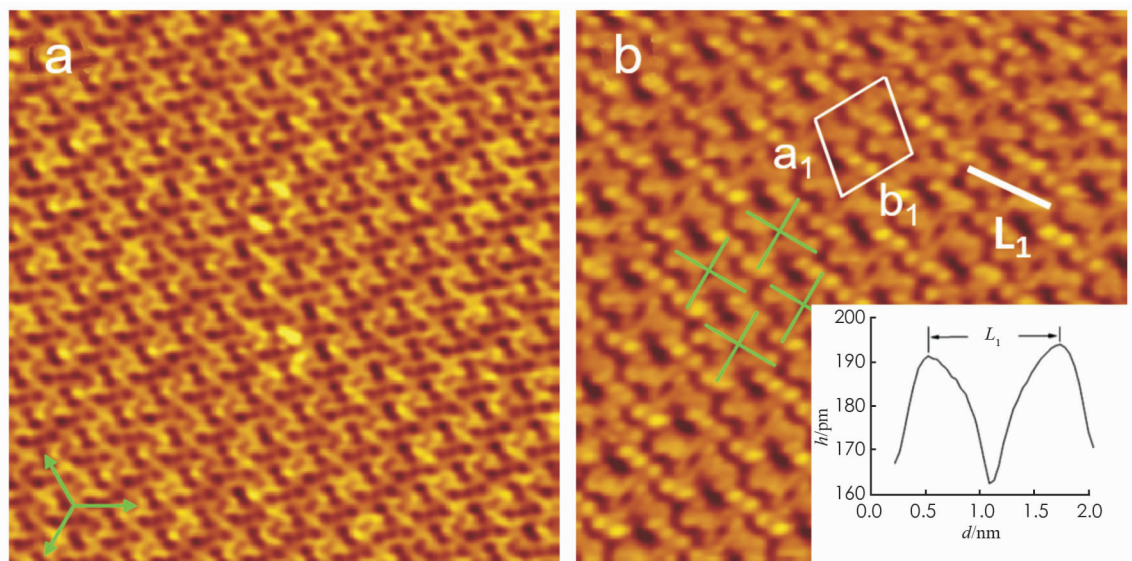
图 3 M 型和 O 型  $H_2Pc$  分子自组装形成的二维有序相



当分子覆盖度达到 1 ML 时,  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子在 Cd(0001) 表面形成密排结构, 如图 4a 所示. 从图 4b 所示的高分辨 STM 图像中可以看出, 所有  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子具有相同的取向, 一对相对的叶瓣平行于 Cd(0001) 的晶格方向, 即所有分子均为 O 型分子. 测量得到的晶格常数为  $a_1 = (1.44 \pm 0.02) \text{ nm}$ ,  $b_1 = (1.43 \pm 0.02) \text{ nm}$ ,  $a_1$  与  $b_1$  之间的夹角为  $(81 \pm 1)^\circ$ , 对应的分子堆积密度为  $0.49 \text{ nm}^{-2}$ . 根据 Cd(0001) 衬底的晶格参数  $c_1 = c_2 = 0.30 \text{ nm}$ , 可以推导出  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子层与 Cd(0001) 衬底之间的变换矩阵为:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 5.4 \\ 5.4 & 2.7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

矩阵中的非整数表明相同取向的  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子薄膜与 Cd(0001) 衬底之间存在非公度关系, 表明分子-分子相互作用优于分子-衬底相互作用.



a 为  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子覆盖度为 1.0 ML 时在 Cd(0001) 表面形成的密堆积单层,  $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ , 1.0 V; b 为由 O 型  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子自组装形成的密排单层的高分辨 STM 图,  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ , 0.6 V, 插图为平躺单分子叶瓣的长度图, 其中  $L_1 = 1.212 \text{ nm}$ .

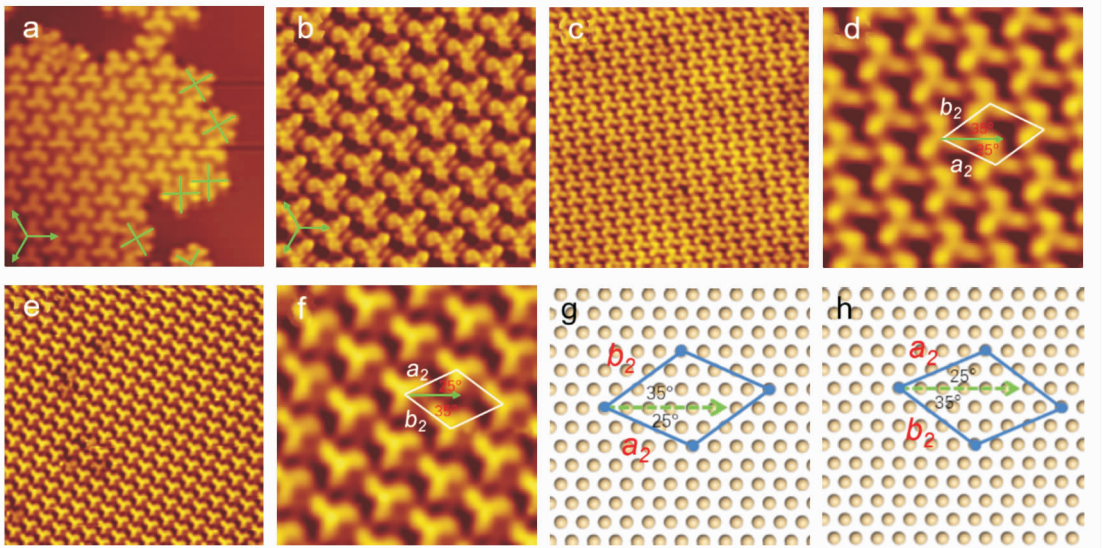
图 4  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子的密堆积单层

当覆盖度增加到 1.4 ML 后对其退火到 140 K, 出现了令人惊讶的现象: 形成了  $\text{H}_2\text{Pc}$  单层的三角结构 (图 5). 通常, 由于 Pc 分子的  $C_{4v}$  的对称性<sup>[23]</sup>, 吸附在金属表面的 Pc 分子在 STM 下的成像都展现出 4 重对称特征. 然而, 图 5 中  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子的 STM 图像呈现出 3 重对称结构, 这与在 Ag(110) 和 Ag(111) 上观察到  $\text{TiOPc}$ <sup>[24-25]</sup> 的现象相一致. 目前还没有关于  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子在金属衬底, 如 Au(111) 和 Ag(111) 上, 显示 3 重对称特征的报道. 从图 5a 的单层三角结构, 可以观察到, 大部分分子呈现三角形态特征, 在单层的边缘存在少许平躺吸附的  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子, 用绿色“十”字标记. 从高分辨率的图 6b 中可以看出, 分子呈现 3 个扭曲的臂并且在较低的位置没有臂, 因此退火后分子主要以“斜躺”的方式吸附在衬底表面. 我们推测, 形成三角结构的主要原因是随着覆盖度的增加, 分子与分子之间的相互作用大于分子与衬底之间的相互作用, 导致分子由平躺状态变为倾斜状态. 图 5c 和图 5e 分别为逆时针和顺时针方向分子的大面积 STM 图像, 每个手性结构域的面积可达  $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ . 我们认为三角手性特征主要是由于分子叶瓣与相邻分子叶瓣之间发生非对称的电荷转移所导致的. 图 5b 和图 5d 分别为图 5a 和图 5c 的高分辨率图像. 经测量, 对应的晶格常数为  $a_2 = b_2 = (1.38 \pm 0.02) \text{ nm}$ ,  $a_2$  与  $b_2$  之间的夹角为  $(60 \pm 1)^\circ$ , 堆积密度为  $0.63 \text{ nm}^{-2}$ , 比  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子形成的致密相的堆积密度高 28%. 结合衬底晶格常数, 存在以下变换矩阵:

$$\begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & -2 \\ 5 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

矩阵中整数的存在表明了三角结构相和 Cd(0001) 表面之间的公度的关系, 这表明退火后的分子-分子

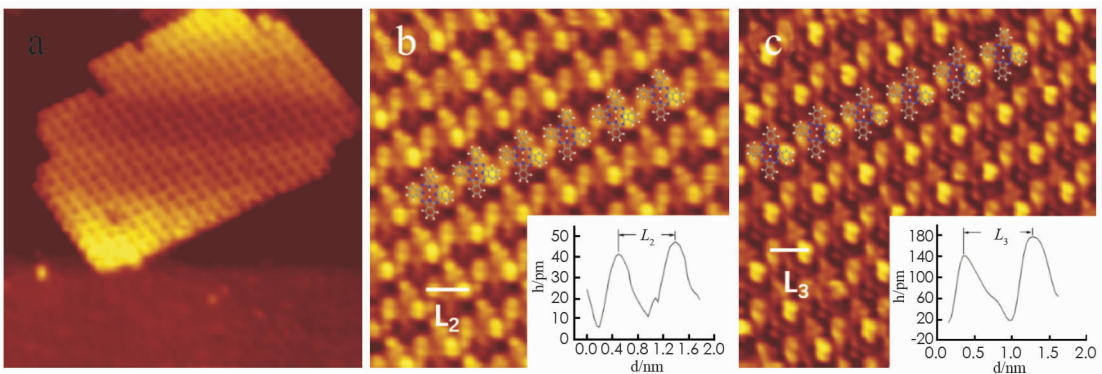
相互作用比分子-衬底相互作用要弱. 在分子自组装水平上, 可以看到逆时针和顺时针方向的单层相对于衬底 Cd(0001) 的水平晶向是镜像对称的. 图 5g 和图 5h 分别为相对于 Cd(0001) 的逆时针相位和顺时针相位排列示意图.



a 为 1.4 ML 后退火到 140K 后的单层斜躺分子三角结构,  $12.5 \times 12.5$  nm,  $-1.5$  V; b 为三角结构高分辨率 STM 图像,  $8.1 \text{ nm} \times 8.1$  nm,  $55$  mV; c 为具有逆时针手性特征的大面积 STM 图,  $20 \times 20$  nm,  $-0.27$  V; d 为逆时针手性的高分辨率 STM 图,  $6.1 \times 6.1$  nm,  $-0.27$  V; e 为具有顺时针手性特征的大面积 STM 图,  $20 \times 20$  nm,  $-0.4$  V; f 为顺时针手性的高分辨率 STM 图,  $6.1 \times 6.1$  nm,  $-0.27$  V; g 和 h 分别为相对于 Cd(0001) 的逆时针相位和顺时针相位的排列示意图.

图 5 在沉积 1.4 ML 后退火到 140 k 形成单层  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子的三角结构

为了进一步探究 Cd(0001) 衬底  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子生长机理与沉积分子覆盖度的关系, 在分子完全达到 1 ML 后, 继续增加  $\text{H}_2\text{Pc}$  的覆盖度. 图 6 为  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子覆盖度为 1.8 ML 时的 STM 形貌图. 图 6a 为第 2 层  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子自组装膜. 从图 6b 的高分辨 STM 图像可以看出, 每个分子呈现出倾斜的方向, 不同于三角结构, 但呈现出 3 种亮点形态. 通过改变扫描偏压(图 6b 和图 6c), 我们观察到第 2 层  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子呈现出 3 个明亮的突起和一个模糊的突起, 这主要是由于分子发生倾斜所导致的. 同时通过对比分子在不同偏压下的叶瓣长度的不同, 可以知道第 2 层分子的倾斜程度会随着偏压的不同而改变, 形成一种偏压依赖关系. 对于多层酞菁分子吸附取向的研究表明, 上层分子与衬底之间的相互作用相对于分子-分子之间作用可以忽略, 这是由于第一层分子薄膜与衬底的耦合作用造成的. 这与之前报道过 Cd(0001) 表面上 CoPc 的吸附方式类似. 我们认为, 随着分子堆积密度的增加, 分子-衬底相互作用远远小于分子间相互作用, 因此分子采用一种“倾斜”的吸附取向<sup>[26-27]</sup>.



a 位于第 1 层之上的第 2 层  $\text{H}_2\text{Pc}$  岛,  $40 \times 40$  nm,  $1.5$  V; b 和 c 显示偏差相关的图像记录分别为  $-0.86$  V 和  $-0.55$  V; b 和 c 的图像大小为  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ . 插图为第 2 层倾斜单分子叶瓣的长度图, 其中  $L_2 = 0.928$  nm,  $L_3 = 0.866$  nm.

图 6 第 2 层  $\text{H}_2\text{Pc}$  分子 STM 图像

### 3 结 论

利用 LT-STM 技术研究了  $H_2Pc$  在 Cd(0001) 衬底上的表面吸附和手性自组装. 在低覆盖度下,  $H_2Pc$  分子沿衬底 Cd(0001) 晶向平行排列. 随着分子的不断聚集, 部分分子与衬底晶向呈现  $8^\circ$  夹角, 表明分子间相互作用在逐渐增强. 通过进一步增加分子的覆盖度, M 型分子和 O 型分子衬底表面上的形成自组装结构. 当覆盖 0.8 ML 时, M 型分子显示明显的手性特征, 且手形特征会随着偏压的改变而改变. 当覆盖度超过 1.0 ML 时, 分子排列不会立即形成第 2 层, 而是呈现三角结构排列. 当覆盖度进一步增大时, 看到第 2 层分子“倾斜”吸附在第 1 层分子上, 这是由于分子-分子的相互作用力远远大于分子-衬底的相互作用力.

#### 参考文献:

- [1] BARLOW S M, RAVAL R. Complex Organic Molecules at Metal Surfaces: Bonding, Organisation and Chirality [J]. Surface Science Reports, 2003, 50(6/7/8): 201-341.
- [2] MUGARZA A, LORENTE N, ORDEJÓN P, et al. Orbital Specific Chirality and Homochiral Self-Assembly of Achiral Molecules Induced by Charge Transfer and Spontaneous Symmetry Breaking [J]. Physical Review Letters, 2010, 105(11): 115702-1-115702-4.
- [3] TAKADA M, TADA H. Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy of Phthalocyanine Multilayers on Au(1 1 1) Surfaces [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 392(1/2/3): 265-269.
- [4] GOTTFRIED J M. Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines [J]. Surface Science Reports, 2015, 70(3): 259-379.
- [5] QIAN Y X, LIU B, DUAN W B, et al. Assemblies of Porphyrin and Phthalocyanine Derivatives Studied by STM [J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2018, 22(9n10): 717-725.
- [6] NACCI C, ERWIN S C, KANISAWA K, et al. Controlled Switching within an Organic Molecule Deliberately Pinned to a Semiconductor Surface [J]. ACS Nano, 2012, 6(5): 4190-4195.
- [7] MOHN F, GROSS L, MOLL N, et al. Imaging the Charge Distribution within a Single Molecule [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(4): 227-231.
- [8] WANG Y L, SUN K, TU Y B, et al. Chirality Switching of the Self-Assembled CuPc Domains Induced by Electric Field [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(10): 7125-7131.
- [9] CUADRADO R, CERDÁ J I, WANG Y, et al. CoPc Adsorption on Cu(111): Origin of the C4 to C2 Symmetry Reduction [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(15): 154701-1-154701-7.
- [10] YANG K, LIU L W, ZHANG L Z, et al. Reversible Achiral-to-Chiral Switching of Single Mn-Phthalocyanine Molecules by Thermal Hydrogenation and Inelastic Electron Tunneling Dehydrogenation [J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2246-2251.
- [11] KÜGEL J, SIXTA A, BÖHME M, et al. Breaking Degeneracy of Tautomerization—Metastability from Days to Seconds [J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 11058-11065.
- [12] KÜGEL J, LEISEGANG M, BÖHME M, et al. Remote Single-Molecule Switching: Identification and Nanoengineering of Hot Electron-Induced Tautomerization [J]. Nano Letters, 2017, 17(8): 5106-5112.
- [13] KOCH M, PAGAN M, PERSSON M, et al. Direct Observation of Double Hydrogen Transfer via Quantum Tunneling in a Single Porphycene Molecule on a Ag(110) Surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(36): 12681-12687.
- [14] NILSON K, ÅHLUND J, SHARIATI M N, et al. Rubidium Doped Metal-Free Phthalocyanine Monolayer Structures on Au(111) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(28): 12166-12172.
- [15] KRÖGER I, BAYERSDORFER P, STADTMÜLLER B, et al. Submonolayer Growth of  $H_2$ -Phthalocyanine on Ag(111) [J]. Physical Review B, 2012, 86(19): 195412-1-195412-8.

- [16] IANNUZZI M, TRAN F, WIDMER R, et al. Site-Selective Adsorption of Phthalocyanine on H-BN/Rh(111) Nanomesh [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(24): 12374-12384.
- [17] NILSON K, AHLUND J, BRENA B, et al. Scanning Tunneling Microscopy Study of Metal-Free Phthalocyanine Monolayer Structures on Graphite [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(11): 114702-1-114702-6.
- [18] ENDLICH M, GOZDZIK S, NÉEL N, et al. Phthalocyanine Adsorption to Graphene on Ir(111): Evidence for Decoupling from Vibrational Spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(18): 184308-1-184308-6.
- [19] TAO M L, XIAO H F, SUN K, et al. Visualizing Buried Silicon Atoms at the Cd-Si(111)- $7\times 7$  Interface with Localized Electrons [J]. *Physical Review B*, 2017, 96: 125410-1-125410-6.
- [20] 赵丽娟, 谢正波, 王亚利, 等. 应力释放诱导的酞菁钴转子阵列 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 44(5): 19-23.
- [21] 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.
- [22] TU Y B, TAO M L, SUN K, et al. Monitoring and Manipulating Single Molecule Rotors on the Bi(111) Surface by the Scanning Tunneling Microscopy [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(54): 34262-34266.
- [23] GOPAKUMAR T G, TANG H, THIEL W R, et al. Porous Network Structure of Octacyano-Metal-Free Phthalocyanine on the Basal Plane of Highly Oriented Pyrolytic Graphite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(20): 7698-7705.
- [24] WEI Y Y, ROBEY S W, REUTT-ROBEY J E. Flux-Selected Titanyl Phthalocyanine Monolayer Architecture on Ag (111) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(47): 18537-18542.
- [25] WEI Y Y, REUTT-ROBEY J E. Molecular Interface Formation in Titanyl Phthalocyanine-C<sub>60</sub> Monolayer Films [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23773-23778.
- [26] 郑瑞伦, 高君华, 杨邦朝, 等. 晶体结构相变非简谐效应研究进展 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2021, 43(1): 39-51.
- [27] 吴迪, 熊子谦, 方文玉. 表面修饰调控单层 ZnS 电子结构和光学性质 [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2021, 58: 014004-1-014004-7.

责任编辑 潘春燕