2018 年度陈嘉庚科学奖专辑

陈嘉庚科学奖——数理科学奖

高鸿钧

中国科学院院士，发展中国家科学院院士，中国科学院物理研究所研究员。1994年北京大学获理学博士学位。曾在美国橡树岭国家实验室等国际著名大学和研究机构做客座研究员。长期从事纳米量子系统的构造、组装与物性的研究工作。

获奖项目名称

原子尺度上“小分子机器”在固体表面的构筑与物性调控

获奖项目介绍

功能纳米结构的构筑对科技的发展有着重要的影响，利用功能分子构造“小分子机器”一直吸引着人们的广泛兴趣。高鸿钧与合作者在原子/分子层次上系统研究了量子结构在固体表面上的组装、构造与物性调控。他们基于对锗原子在硅 Si(111)-7×7 表面上的初期吸附、生长和界面特性的系统研究，构筑了单分子在金表面上“抛锚”的、带有固定偏心轴的单分子转子及其有序阵列，实现了对转动行为的调控，为小量子体系在固体表面上的组装奠定基础；通过酞菁铁分子在金表面的不同吸附位置实现了近藤效应的调控，通过单个氢原子的吸脱附，实现了对酞菁锰分子体系单个自旋量子态的可逆控制，并实现了极高密度信息存储的原理性应用，拓展了自旋量子结构调控方法，显示了在自旋电子学及未来信息技术中的潜在应用前景；通过对酞菁锰分子进行“原子手术”而创制了一类分子量子体系，首次提出朗德因子在原子尺度上可以具有空间分布的不均匀性。这些系统工作为单分子发电机/无线电辐射器及纳米电子器件等的构造组装与应用奠定了基础。

“小分子机器”量子结构的构造及其物性

张余洋^{1,2}, 杜世萱^{1,2}, 高鸿钧^{1,2*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

2018-04-18 收稿, 2018-05-07 修回, 2018-05-08 接受, 2018-05-17 网络版发表

国家自然科学基金重大研究计划(61390501)、国家重点基础研究发展计划(2013CBA01600)、中国科学院先导培育专项(XDPB0601, XDPB08-1)和中国科学院率先行动“百人计划”资助

摘要 低维量子结构的构筑及调控是物理学向小尺度研究方向延伸的核心问题之一。本文重点围绕高鸿钧及合作者在“小分子机器”量子结构的构造及其物性方面开展的研究,系统地介绍了他们在单原子层次上设计、构造和调控的若干小分子机器量子结构。代表性工作有: (1) 构筑了四叔丁基酞菁锌((*t*-Bu)₄-ZnPc)分子在Au(111)表面上“抛锚”的、带有固定偏心轴的单分子转子及其有序阵列,证实了转动行为的可控性; (2) 实现了单个小分子极限尺度(0.6 nm)的可逆电导转变,进而实现了稳定、重复、可逆的超高密度信息存储中的原理性应用; (3) 首次直接证实代表性的“分子机器”轮烷(Rotaxane)分子的构型及其电导的可逆转变,澄清了当时化学界的一个争论热点,该热点也是2016年诺贝尔化学奖的主要成果; (4) 通过单个H原子的吸脱附实现了酞菁锰(MnPc)分子在Au(111)表面Kondo效应的调控,这种单个自旋量子态的可逆控制,实现了超高密度信息存储(>40 TB/cm²)的原理性应用; (5) 在通过“原子手术”MnPc分子所创制的一种新“功能体系”上发现了朗德g因子在原子尺度上具有的空间分布不均匀性,这是长期以来一直未解决的问题。这些系统工作作为单分子发电机/无线电辐射器及纳米电子器件等的构造组装与应用奠定了基础。

关键词 小分子机器, 纳米物理与器件, 量子调控, 分子马达, 超高密度信息存储

在单原子层次上构造“小分子机器”量子结构,是当今物质科学的研究热点之一,受限量子结构中蕴含着丰富的物理知识,同时也是分子电子器件、分子功能器件的基础和核心,是多种分子电子器件量子效应与调控技术的重要载体。

2016年, Jean-Pierre Sauvage, James Fraser Stoddart 和 Bernard Lucas Feringa 3位教授由于在“分子机器”设计与合成”领域的杰出成就获得2016年诺贝尔化学奖。James Fraser Stoddart教授在诺贝尔奖宴会致词中这样描述这项工作:“尽管它已经耗费了我们半个多世纪,但我们已经进入了Richard Feynman在1959年

那次题为‘底部有足够的空间’的、有远见的演讲中所提出的那个‘非常非常小的世界’的研究领域之中。正如Feynman推测的那样,我们有一种新的力量,新的效果和新的可能性。Feynman先生认为:‘材料制造和再生产的问题将会非常不同’。Feynman先生是对的,它们在纳米级别上非常不同。与分子机器相关的物理学正在将科学家带入以前未知的领域,非平衡动力学将主宰它们的表现”。

本文将介绍高鸿钧院士及其合作者在分子机器”的设计与合成方面所开展的研究工作及科研成果。

引用格式: 张余洋, 杜世萱, 高鸿钧. “小分子机器”量子结构的构造及其物性. 科学通报, 2018, 63: 1256–1264

Zhang Y Y, Du S X, Gao H J. The construction and structure-property manipulation of “small-molecule machines” (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1256–1264, doi: 10.1360/N972018-00375

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972018-00375>

1 具有固定偏心轴的单分子马达及其大面积有序阵列的构筑

近年来,人工分子马达引起了科学家们的浓厚兴趣.生物体内的分子马达可以将化学能转化为各种形式的机械运动,是生物体运动的原动力.通过设计新分子及其周围的物理环境,人工分子马达可以将各种形式的能量转变为机械运动.对人工分子马达的研究有望在分子尺度上实现各种可控的智能纳米机器,从而实现纳米世界的“工业革命”.目前,人工分子马达的研究必须要解决两个问题:单个功能分子马达的固定和分子马达的可控与集成技术.

高鸿钧及合作者^[1-4]在金属表面分子器件构筑方面开展了一系列工作,实现了金表面上具有固定偏心轴的单分子转子,及其大面积的有序组装.他们以四叔丁基酞菁锌(tetra-*tert*-butyl zinc phthalocyanine, (*t*-Bu)₄-ZnPc)在Au(111)表面的吸附为研究对象

(图1(a)所示),通常这种有机共轭大分子在Au(111)这种贵金属表面吸附较弱,分子会快速扩散,甚至难以获得确切的吸附位置.高鸿钧及其合作者巧妙地利用(*t*-Bu)₄-ZnPc分子与Au(111)表面上的金原子之间的相互作用实现“抛锚”,通过分子中的N原子和金表面上的Au原子形成化学键,从而为分子提供了一个固定的转动轴.同时由于分子的4重对称性以及衬底的3重对称性,因此构筑的分子马达每转动30°会有一个亚稳态,可以模拟马达上齿轮的效果.通过处理Au(111)重构表面使“肘”位(elbow sites)出现增原子,然后沉积(*t*-Bu)₄-ZnPc,就可以实现单分子马达阵列的构筑,图1(b)和(c)展示了利用扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM, 一种利用针尖与样品之间的量子隧穿效应探测物质表面结构的仪器)观测到的分子马达阵列的形貌像.利用这种方法构筑的单分子马达可以通过控制金增原子的位置、裁

图1 单分子马达及大面积有序马达阵列的构筑. (a) (*t*-Bu)₄-ZnPc分子吸附在有增原子的Au(111)表面的原子构型^[3]; (b, c) 大面积有序单分子马达阵列STM图像; (d)~(f) 构筑在Au(111)表面不同重构区域的单分子马达^[3]; (g)~(i) 利用具有不同官能团的分子构筑的单分子马达^[4]

Figure 1 Construction of single and arrayed molecular rotors. (a) The adsorption of (*t*-Bu)₄-ZnPc on Au(111) surface with a Au adatom. (b, c) STM images of arrayed molecular rotors. (d)~(f) A single molecular rotor at different regions of a Au(111) reconstruction surface. (g)~(i) A single molecular rotor constructed by molecules with different functional groups

剪分子官能团、以及替换分子中心金属原子实现转动特性的调控. 图1(d)~(f)展示了构筑在Au(111)表面不同重构区域的分子马达, 图1(g)和(h)分别是(*t*-Bu)₄-ZnPc, 酞菁锌(zinc phthalocyanine, ZnPc)和酞菁铁(iron phthalocyanine, FePc)在Au(111)形成分子马达的STM图像. 图像中不同转动图案以及同一转动中不同的明暗特征, 反映了分子马达转动特性的不同. 对于利用FePc分子构筑的分子马达, 由于中心为磁性Fe原子, 马达转动时可以得到在纳米尺度上旋转的磁场, 借此可以制作纳米单分子发电机.

小分子机器的构筑和使用过程中会涉及到大量的复杂动态过程, 准确地识别复杂动态过程中的分子构型是设计和构筑小分子复杂动态量子结构的基础. 但由于这个过程通常在室温下发生, 系统通常处于多种激发态, 且不少动态过程是非原位的, 为研究带来了一系列复杂的问题.

高鸿钧及其合作者^[5~7]发展了利用“扫描隧穿电流-时间谱(*I*-*t*谱)”与“第一性原理计算”相结合获得小分子复杂动态过程中量子结构的原子构型的方法. 以FePc分子在Au(111)表面的吸附为例, 变温实验证明, 由于扩散势垒很小, 即使在液氮温度(77 K)下,

单个FePc分子也会在Au(111)表面剧烈扩散, 这种快速扩散是大尺度和多方向的, 导致小偏压下很难获得清晰的STM图像, 无法给出体系的原子构型. 将针尖固定在有分子经过的区域(图2(a)中箭头所示的蓝点), 获得测量隧穿电流与时间的关系(*I*-*t*谱, 图2(b)), 这种*I*-*t*谱杂乱无章, 传统的*I*-*t*谱统计处理方法依赖于统计宽度的选择, 具有较大的任意性. 高鸿钧与合作者^[6]发展了一种新的排序的*I*-*t*谱图(sorted *I*-*t* spectroscopy, 图2(c)). 该统计分析可以清楚地给出4种典型的电流值, 并且获得分子处于这4种典型电流值的时间比例, 进而推断出不同构型之间的能量差, 绘制出体系的扩散通道(图2(d)和(e)). 通过与第一性原理计算得到的稳态与亚稳态之间能量差进行比较(图2(f)), 就可以得到这些典型态对应的原子构型.

2 实现单个小分子极限尺度(0.6 nm)的可逆电导转变

随着对信息存储容量需求的增加和电子学器件尺寸的减小, 实现超高密度信息存储成为一个迫切需要解决的问题. 在所有提高存储密度的研究手段

图2 复杂小分子量子结构动态过程中的构型识别^[6]. (a) FePc分子在Au(111)表面快速扩散的STM图像, 图像尺寸为14 nm×14 nm; (b) 在(a)图中蓝色点处获得的*I*-*t*谱曲线; (c) 针对*I*-*t*谱曲线进行的统计分析图; (d, e) 最稳构型与次稳构型d, 及第三稳构型e能量差的二维插值图像, 色条覆盖50 meV; (f) 通过实验*I*-*t*谱曲线分析得到的不同构型能量差与第一性原理计算结果的比较

Figure 2 Identification of multiple configurations of small molecule machines. (a) An STM image (14 nm×14 nm) to show the fast diffusion of FePc molecules on a Au(111) surface. (b) *I*-*t* spectrum measured at the site marked with a blue spot in (a). (c) Frequency-counting statistical analysis of the *I*-*t* spectrum according to current values in (b). (d, e) Energy difference between the most stable and second stable configuration d and third stable configuration e in each site in a 2D presentation (graph interpolated). (f) Comparison of tunneling current, occupation probability, and energy difference between experiments and DFT calculations

中,在单个小分子层次上实现稳定、重复、可逆电导转变存储是重要的研究方向之一,而以扫描隧道显微镜为代表的扫描探针显微技术(scanning probe microscopy, SPM)不仅可以进行原子级表面形貌观察,而且可以通过原子操纵对样品进行表面修饰,成为超高密度信息存储研究中的重要工具。

高鸿钧及其合作者^[8-11]从1994年以来一直致力于基于STM的有机分子信息存储研究,利用对硝基苯甲腈(*p*-nitrobenzonitrile, PNB), 富勒烯-四氰基醌二甲烷(C_{60} -tetracyanoquinodimethane, C_{60} -TCNQ)等一系列有机分子材料,通过扫描探针操控等多种手段,实现有机薄膜的信息存储。如1996年,他们以间-硝基苯丙二腈(*m*-nitrobenzal malononitrile, *m*-NBMN)与苯二胺(diamine benzene, DAB)复合有机薄膜为研究对象,利用*m*-NBMN分子中含有的氰基等强吸电子基和DAB分子中含有的氨基强给电子基团,操控扫描隧道显微探针施加偏压,使有机薄膜发生分子间电荷转移呈现电学双稳态,实现了平均直径1.3 nm的纳米尺寸信息点写入,在国际上较早地实现了 $>10^{13}$ bits/cm²的存储密度^[9]。

继纳米尺寸的信息点写入之后,2000年,他们^[11]在另外一种有机薄膜,硝基苯丙二腈(3-nitrobenzal malononitrile, NBMN)与1,4-苯二胺(1,4-phenylenediamine, pDA)中通过相变引起的导电性转变实现信息点的写入和擦除。图3(a)是一个典型的3×3信息点图案。通过STM针尖在有机复合薄膜上施加电压脉冲实现信息写入,通过施加反向电压脉冲可以进

图3 在NBMN/pDA薄膜上实现纳米尺寸的信息点写入^[11]。(a)通过对薄膜施加4 V, 1 μs偏压实现的3×3信息点阵列;(b)通过施加4.2 V, 10 μs偏压获得的更高密度信息点阵列,相邻两个信息点间距为0.6 nm

Figure 3 STM images of the NBMN/DAB film on HOPG demonstrating the ultrahigh density information storage. (a) A 3×3 array formed by voltage pulses of 4 V and 1 μs. (b) Resolution test using voltage pulses of 4.2 V and 10 μs. The resolution reaches 0.6 nm

行信息的擦除,他们同时证实了信息记录点的写入和擦除的机理是薄膜在纳米尺度的晶体结构变化。图3(b)证明可以使用这种方法获得尺寸只有0.6 nm单分子极限尺度上的可控电导转变,这种转变具有良好的可控性和可逆性,实现了超高密度信息存储。

3 直接证实轮烷“分子机器”的分子构型及其电导的可逆转变

Rotaxane(轮烷)类链状分子在溶液中可以发生可逆的分子构型改变,并随之引起分子电导转变,是一类代表性的“分子机器”的实验室原型,是2016年诺贝尔化学奖得主Jean-Pierre Sauvage教授和James Fraser Stoddart教授的主要研究成果之一。但这类分子在固体薄膜中能否实现类似在溶液中的结构与电导转变是一个备受关注和争议十分强烈的问题。

Rotaxane类分子由两个给电子基团四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)和二氧萘(1,5-dioxynaphthalene, DNP),一个分子套环双吡啶对苯基环蕃(cyclobis(paraquat-*p*-phenylene), CBPQT⁺),以及两端的阻挡基团构成如图4(a)所示。在溶液中通过氧化和还原反应可以实现分子套环在两个电子基团间移动,实现分子构型及电导的转变,可以用做信息存储。将这类分子制备形成固体薄膜后,是否仍然具有这种可逆转变的电学性质,转变机制是否与在溶液中相同,在当时是一个有争议的科学问题。2005年,高鸿钧与合作者^[12]合成了两种Rotaxane薄膜(H1和H2),通过STM针尖施加电压脉冲,首次报道了H1 Rotaxane分子薄膜中的纳米尺寸电导改变和在该类薄膜上稳定的超高密度信息存储。在此工作的基础上,他们进一步改进了原有的Rotaxane分子结构,追求更强的功能和实用性。他们^[13]成功地在H2 Rotaxane分子薄膜中实现可逆的电导变化和可擦除、稳定、重复的近乎单分子尺度的纳米级存储。

在实现了固体薄膜中Rotaxane类分子结构及电导可逆转变的基础之上,为了解决固体薄膜中结构转变机制的争议,高鸿钧及合作者^[14]在单个分子和亚分子的水平上对单个H2 Rotaxane分子的结构与电导转变开展了研究。他们将H2 Rotaxane分子置于Au(111)基底上的一层分子膜上,通过施加不同的扫描偏压,测量对应的STM形貌像(图4(b)~(f))及*I*-*V*曲线(图4(g))。实验结果表明,扫描偏压为-1.3 V时(图4(b)),分子不同位置的*I*-*V*曲线是相似的,电压介于

图4 Rotaxane分子构型及其电导的可逆转变^[14]. (a) 通过氧化和还原反应操控分子套环左右移动, 实现构型转变, 进而获得电导“0”和“1”转变的示意图; (b)~(f) 不同扫描偏压下分子的STM形貌像, 展现出分子在不同构型之间的转变, 标尺为 1 nm; (g) 不同分子构型相应数字位置测得的电导特性, 电导曲线表明可以通过控制分子构型实现电导的可控、可逆转变

Figure 4 Reversible structural and conductance transition of rotaxane molecules. (a) A schematic to show the structural transition via reduction-oxidation reaction. The structural transition leads to a conductance transition, corresponding the “0” and “1” states. (b)–(f) A sequence of STM images of a single rotaxane molecule showing a reversible conductance transition correlated with a change in molecular structure. (g) *I*-*V* characteristics show that the conformation change is associated with a transition to a high-conductance state. Numbers on the images represent positions of the *I*-*V* measurements

-0.7和1.2 V之间时分子不导电, 电压超过此区间时, 分子展现出一定的共振隧穿电流, 但电导显著小于衬底电导. 通过对比不同STM扫描偏压下的形貌像与*I*-*V*曲线, 可以清楚地排除分子轨道对成像的影响(图

4(c)). 长时间的1.3 V扫描偏压形貌像及*I*-*V*曲线表明分子构型发生了变化(图4(d)和(e)), 同时分子电导与衬底电导相似, 是初始构型分子电导的100倍. 当扫描偏压恢复为-1.3 V时(图4(f)), STM形貌像与*I*-*V*曲线

同时恢复为初始状态,表明构型及电导转变操作可逆.上述实验观测结果与理论计算得到的卷曲分子构型完全吻合,直接证明了Rotaxane分子在外电场诱导下分子结构和相应电导的可逆变化.这是目前为止该类分子结构与电导转变的最直接证据,对Rotaxane类分子在分子电子学中的进一步应用具有重要意义.

4 实现单个自旋量子态的可逆操控及其在超高密度量子信息存储中的原理性应用

自旋是电子的又一内禀属性,实现单原子、单分子层次上的自旋的可逆操控是实现超高密度信息存储的又一条路径.

高鸿钧与合作者在单个自旋的操控研究方向上也开展了系列工作.如2007年,他们^[15]通过控制FePc在Au(111)表面的吸附位实现了单分子层次上的Kondo效应的调控(Kondo effect, 近藤效应, 稀磁金属中磁性杂质原子对传导电子散射几率的增大,在STS测量中表现为金属传导电子与分子自旋相互作用导致的费米面附近STS测量异常).随后通过操控石墨烯表面上的过渡金属磁性原子(Co, Mn)的吸附位,实现单个^[16]、两个^[17]、以及3个原子^[18]的自旋性质的调控.

近期,他们^[19]通过Kondo效应探测纳米量子结构的自旋态,开展了自旋量子态的调控及其应用研究.进一步实现了单个自旋量子态的可控且可逆转变,并成功地将其原理性地应用于超高密度的信息存储.他们在超高真空扫描隧道显微镜系统中,通过对Au(111)表面的酞菁锰分子(manganese phthalocyanine, MnPc)通氢气或氢原子,实现了分子中心磁性原子的单个氢原子吸附,从而使该体系Kondo效应由“开”到“关”(图5(a)).进一步的密度泛函理论计算表明,虽然氢原子吸附几乎没有改变锰离子的总电子数,但电子在3d轨道内的重排导致了分子的自旋由 $S=3/2$ 降为 $S=1$;同时氢原子吸附导致分子与基底的间距增大,使得Kondo效应消失.图5(b)所示的实验清晰地表明这一自旋态的转变过程是可逆的:通过在局域范围内施加STM针尖脉冲,或者给样品加热,可以实现分子的单个或集体脱氢,从而恢复体系的自旋态和Kondo效应.在图5(c)所示的实验中,他们利用STM针尖操控,实现了“V”字型特定图案的信息写入,并实现了3比特不同“0”和“1”组合的任意排布.这项工作在国际上首次实现了对单个自旋量子态的可

图5 MnPc分子中单个自旋量子态的可逆操控^[19]. (a) 通过氢原子吸附与脱附实现单个自旋量子态可逆操作示意图; (b) 两种不同自旋量子态的STM形貌像与在分子中心原子处测得的STS谱, 标尺为 5 nm (插图标尺为 0.7 nm); (c) 通过对单自旋量子态可逆操控实现极高密度信息存储

Figure 5 Reversible single spin control of individual MnPc molecule. (a) The schematic to show the reversible control of molecular Kondo effect in MnPc with adsorption (Kondo off) and desorption of hydrogen atom (Kondo on). (b) STM images of MnPc without (top panel) and with (lower panel) H atom and dI/dV spectra acquired at the center of MnPc molecule demonstrating the reversible control of molecular Kondo effect. (c) The dI/dV mappings (upper panel) and simultaneously acquired topography images (lower panel) of a constructed molecular pattern to demonstrate the prototype ultrahigh density information storage

逆控制,首次利用单分子自旋可逆“开关”的Kondo效应来实现单分子尺度(1.5 nm大小的存储点和1.5 nm的最小点间距)的量子信息存储,为未来在量子信息存储与计算以及气体传感器等领域的应用开辟了新的途径.

5 首次实现朗德g因子原子尺度上的空间分辨与证实其不均匀性

理解与调控纳米量子结构的自旋特性是自旋电子学领域前沿研究课题.例如,原子的朗德g因子,

它反映了原子所在空间环境的局域精细自旋相互作用, 可以为分子自旋态的调控及其在未来自旋器件中的应用提供重要信息. 对于分子体系, 通常的技术手段测得的 g 因子是大量分子的平均信息, 无法得到分子内部单原子尺度上 g 因子的空间依赖关系, 即更加精细的自旋相互作用. 这限制了对单分子磁性等基本物理量的深入理解及其进一步应用. 因此, 在该研究方向上亟需回答与解决的问题有两个: 第一, g 因子是否存在空间分布的不均匀性? 第二, 若存在空间分布的不均匀性, 如何直接在单原子尺度上测量和描述 g 因子的空间分布? 这是国际上该领域长期存在的两个具有极强挑战性的难题.

2015年, 高鸿钧及其合作者^[20]设计出一种“功能分子”, 使其在原子尺度上呈现出 g 因子的空间不均匀性. 他们在MnPc分子上通过STM进行原子“手术”, 实现了该“功能分子”的设计. 然后, 他们利用扩展的

Kondo效应(extended Kondo effect)的实验, 在单原子尺度上实现了 g 因子的空间分辨. 原子处在晶体场(crystal field)中时, 自旋轨道耦合作用(spin-orbit interaction)会将激发态的轨道角动量本征态与基态混杂, 从而使原子的 g 因子偏离处于自由状态时的值. 因此, 通过测量单分子不同位置处的 g 因子的大小, 就可以得到自旋轨道耦合作用在单分子尺度的空间分布信息. 在这项工作中, 他们首先利用STM针尖, 对吸附在Au(111)表面的MnPc分子施加电压脉冲, 进行逐步脱氢. 图6(a)清楚地表明去掉氢原子的苯环部分发生弯曲, 伸向金基底. 脱氢后的MnPc分子展现出了扩展的Kondo效应: 在分子的非磁性原子部分也可以探测到Kondo共振峰. 密度泛函理论计算表明, 脱氢后, 分子骨架的对称性降低, 从而导致了自旋极化的出现. 通过测量脱氢后分子不同位置的Kondo共振峰在磁场下的劈裂, 就得到了 g 因子的空间分布

图6 朗德 g 因子原子尺度上的空间分辨^[20]. (a) MnPc分子原子结构, 未裁剪, 以及裁剪6个氢原子之后的STM图像(从左到右), 标尺为1 nm; (b) 裁剪6个氢原子之后MnPc分子朗德 g 因子分布、近藤效应转变温度分布、以及STM形貌像(从左到右), 标尺为0.5 nm; (c) 分子内部不同原子处的STS谱对外加磁场的响应

Figure 6 The revealing of the atomic site-dependent Landé g factor. (a) The atomic structure of a MnPc molecule (left), STM images of a intact MnPc molecule (middle) and dehydrogenated MnPc molecule (right). Six H atoms have been removed from MnPc molecule step by step by applying a pulse. Scale bar, 1 nm. (b) Stacking maps to show discrete g factors and Kondo temperature (T_K) in different 2D layers (left). A topography STM image of a -6H-MnPc molecule (right). Scale bar, 0.5 nm. (c) Magnetic field dependent dI/dV spectra acquired at three atomic sites

(图6(b)和(c)). 实验上发现, g 因子的分布是不均匀的, 表明了不同分子轨道的自旋轨道耦合作用是不同的. 这项工作为探索单分子内部的自旋相关的特性提供了新的途径.

6 结论与展望

高鸿钧与合作者研究了固态的分子机器, 特别是固体表面上功能分子机器的组装、单元器件的物性和结构与物性调控. 在尺度上, 研究了单个小分子到几个纳米大小的功能分子体系或“复合体系”; 在物性上, 研究了电子结构、电导和自旋特性, 实现了结构与物性的调控. 这些工作均为该领域的发展奠定了有价值的基础.

以单分子马达和单分子存储为代表的“小分子机器”为物理学、化学和材料学向小尺度的延伸提供了一个良好的起点. 经过20多年的发展, 该领域取得了许多重要的成就, 但需要指出的是, 分子机器研究领域仍然处于起步阶段, James Fraser Stoddart教授甚至用1927年的航空业来类比分子机器研究所处的阶段. 高鸿钧认为该领域的未来发展主要包括以下几个方面: (1) 功能分子体系的构筑与合成; (2) 功能分子在固体表面上的组装, 相互作用及其机制; (3) 物性及其调控的研究; (4) 原理性功能器件的研究与实现; (5) 实用化器件构筑研究. 利用功能小分子体系或复合体系实现超强的功能, 引领科学前沿, 催生未来技术, 需要长期的、多学科和交叉领域科学家们不懈的努力.

参考文献

- 1 Du S X, Gao H J, Seidel C, et al. Selective nontemplated adsorption of organic molecules on nanofacets and the role of bonding patterns. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 156105
- 2 Shi D X, Ji W, Lin X, et al. Role of lateral alkyl chains in modulation of molecular structures on metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 226101
- 3 Gao L, Liu Q, Zhang Y Y, et al. Constructing an array of anchored single-molecule rotors on gold surfaces. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 197209
- 4 Zhang H G, Mao J H, Liu Q, et al. Manipulation and control of a single molecular rotor on Au (111) surface. *Chin Phys B*, 2010, 19: 018105
- 5 Jiang N, Zhang Y Y, Liu Q, et al. Diffusivity control in molecule-on-metal systems using electric fields. *Nano Lett*, 2010, 10: 1184–1188
- 6 Liu Q, Zhang Y Y, Jiang N, et al. Identifying multiple configurations of complex molecules in dynamical processes: Time resolved tunneling spectroscopy and density functional theory calculation. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 166101
- 7 Liu Q, Du S, Zhang Y, et al. Identifying multiple configurations of complex molecules on metal surfaces. *Small*, 2012, 8: 796–806
- 8 Gao H J, Xue Z Q, Wang K Z, et al. Ionized-cluster-beam deposition and electrical bistability of C₆₀-tetracyanoquinodimethane thin films. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2192–2194
- 9 Ma L P, Song Y L, Gao H J, et al. Nanometer-scale recording on an organic-complex thin film with a scanning tunneling microscope. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 3752–3753
- 10 Shi D X, Song Y L, Zhang H X, et al. Direct observation of a local structural transition for molecular recording with scanning tunneling microscopy. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3203–3205
- 11 Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, et al. Reversible, nanometer-scale conductance transitions in an organic complex. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 1780
- 12 Feng M, Guo X, Lin X, et al. Stable, reproducible nanorecording on rotaxane thin films. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15338–15339
- 13 Feng M, Gao L, Deng Z, et al. Reversible, erasable, and rewritable nanorecording on an H₂ rotaxane thin film. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2204–2205
- 14 Feng M, Gao L, Du S X, et al. Observation of structural and conductance transition of rotaxane molecules at a submolecular scale. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 770–776
- 15 Gao L, Ji W, Hu Y B, et al. Site-specific Kondo effect at ambient temperatures in iron-based molecules. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 106402
- 16 Ren J, Guo H, Pan J, et al. Kondo effect of cobalt adatoms on a graphene monolayer controlled by substrate-induced ripples. *Nano Lett*, 2014, 14: 4011–4015
- 17 Ren J D, Wu X, Guo H M, et al. Lateral manipulation and interplay of local Kondo resonances in a two-impurity Kondo system. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 071604
- 18 Ren J D, Guo H M, Pan J, et al. Interatomic spin coupling in manganese clusters registered on graphene. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 176806
- 19 Liu L, Yang K, Jiang Y, et al. Reversible single spin control of individual magnetic molecule by hydrogen atom adsorption. *Sci Rep*, 2013, 3: 1210
- 20 Liu L, Yang K, Jiang Y, et al. Revealing the atomic site-dependent g factor within a single magnetic molecule via the extended Kondo effect. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 126601

Summary for “‘小分子机器’量子结构的构造及其物性”

The construction and structure-property manipulation of “small-molecule machines”

Yu-Yang Zhang^{1,2}, Shi-Xuan Du^{1,2} & Hong-Jun Gao^{1,2*}¹ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

Constructing low-dimensional quantum devices and manipulating their properties is one of the key research directions in physics. Due to their intrinsic structural diversities and ingenious functions as small building blocks, small molecules are a significant resource to build quantum machines for various applications, ranging from nano-rotors to ultrahigh-density information storage. The research in this project focuses on the design, construction, and structure-property manipulation of “small molecule machines” using scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS). The primary discoveries include the following: (1) We construct a large-scale, highly-ordered array of anchored, single-molecule rotors with well-defined axis on gold surfaces using tetra-*tert*-butyl zinc phthalocyanine ((*t*-Bu)₄-ZnPc) molecules. Experiments and theoretical calculations reveal the role of gold adatoms as the well-defined contact between the molecule and the surface. We further verified the manipulation of molecular rotors by putting the molecule at different regions of the surface and by changing the functional groups of the molecules. We also develop a new methodology to determine molecular configurations of a large molecular complex in a dynamical process on a metal surface by combining time-resolved tunneling spectroscopy (*I*-*t* spectra) and density functional theory calculations (DFT). (2) We demonstrate a reversible conductance transition on the molecular scale (0.6 nm) in a complex of 3-nitrobenzal malononitrile and 1,4-phenylenediamine, by the application of local electric field pulses. Macroscopic and local current-voltage (*I*/*V*) measurements confirm an excellent electrical-bistability behavior. We also suggest that the conductance transition may arise from the disorder-to-crystalline transition in the thin film. (3) We investigate the structure and conductance of rotaxane molecules. For the first time, we reveal that the conductance switching in rotaxane-based devices is an inherent property of rotaxane molecules. The results suggest that the conductance switching should be attributed to movements of the cyclobis ring along the rod section of the dumbbell-shaped backbone of the rotaxane molecule. (4) By using hydrogen-atom adsorption on and desorption from manganese phthalocyanine (MnPc) molecules on Au(111) surfaces, we demonstrate reversible control of a Kondo resonance and a single-spin state in individual magnetic- molecule machines. We also reveal that hydrogen-atom adsorption leads to redistribution of charge within the 3d orbitals, which directly contributes to the Kondo resonance disappearance. This process is reversed by thermal annealing or applying local voltage pulse to desorb the hydrogen atom. A prototype of extremely high-density information storage (>40 TB/cm²) is achieved. (5) By applying an “atomic operation” on MnPc molecules, we create a new quantum system, dehydrogenated MnPc. In dehydrogenated MnPc molecules on Au(111) substrates, by using low-temperature, high-magnetic-field scanning tunneling microscopy, we achieved measurements of the Landé *g*-factor with intramolecular resolution. The magnetic-field dependence of the extended Kondo effect at different sites of the molecule reveals an inhomogeneous distribution of Landé *g*-factors and opens up a new route to access local spin properties within a single molecule. The above achievements provide insights for physics in quantum systems and have significant scientific value for the design of new-generation small-molecule machines.

small-molecule machines, nano-physics and nano-devices, quantum manipulation, molecular rotors, ultrahigh-density information storage

doi: 10.1360/N972018-00375